

DELPHION

Log On Work Files Saved Searches

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent Help

Tracking No Active Trail

Select

Time 00:00:00

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Get Now: ☒ PDF | [File History](#) | [Other choices](#)

Tools: Add to Work File: Create new Work File Add

View: Jump to: Top Go to: Derwent ☐ Email this to a friend

Title: CN1430638A: Curable compositions and compatibilizing agent

Derwent Title: Curable composition, for e.g. sealing materials, comprises crosslinkable polyether polymer and crosslinkable vinyl polymer [\[Derwent Record\]](#)

Country: CN China

Kind: A Unexamined APPLIC. open to Public inspection i (See also: [CN1430638T](#))

Inventor: FUJITA NAO; Japan
SHIMIZU YASUO; Japan
HASEGAWA NOBUHIRO; Japan

Assignee: KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. Japan
[News](#), [Profiles](#), [Stocks](#) and [More about this company](#)

Published / Filed: 2003-07-16 / 2001-05-24

Application Number: CN2001000810143

IPC Code: Advanced: [C08G 81/02](#); [C08L 71/02](#);
Core: [C08G 81/00](#); [C08L 71/00](#);
IPC-7: [C08G 81/02](#);
[C08L 71/02](#);

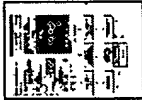
ECLA Code: None

Priority Number: 2000-05-24 JP20000000153778
2000-05-24 JP20000000153779

INPADOC Legal Status: None Get Now: [Family](#) [Legal Status](#) [Report](#)

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
	WO0190224A1	2001-11-29	2001-05-24	CURABLE COMPOSITIONS AND COMPATIBILIZING AGENT
	US20050131168A1	2005-06-16	2004-10-15	Curable composition and compatibilizing agent
	US20030176576A1	2003-09-18	2003-04-04	Curable compositions and compatibilizing agent



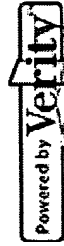
High Resolution

<input checked="" type="checkbox"/>						
<input checked="" type="checkbox"/>	US6831130	2004-12-14	2003-04-04		Composition of crosslinkable polyether, crosslinkable vinyl polymer and compatibilizer	
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2002294022A2	2002-10-09	2002-01-21		CURABLE COMPOSITION	
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2001329065A2	2001-11-27	2000-05-24		CURABLE COMPOSITION	
<input checked="" type="checkbox"/>	JP2001329025A2	2001-11-27	2000-05-24		COMPATIBILIZER FOR IMPROVING COMPATIBILITY BETWEEN POLYETHER AND VINYL POLYMER	
<input checked="" type="checkbox"/>	EP1591488A3	2005-11-09	2001-05-24		Curable compositions and compatibilizing agent	
<input checked="" type="checkbox"/>	EP1591488A2	2005-11-02	2001-05-24		Curable compositions and compatibilizing agent	
<input checked="" type="checkbox"/>	EP1288247A4	2004-10-27	2001-05-24		CURABLE COMPOSITIONS AND COMPATIBILIZING AGENT	
<input checked="" type="checkbox"/>	EP1288247A1	2003-03-05	2001-05-24		CURABLE COMPOSITIONS AND COMPATIBILIZING AGENT	
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1430638T	2003-07-16	2001-05-24		Curable compositions and compatibilizing agent	
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1430638A	2003-07-16	2001-05-24		Curable compositions and compatibilizing agent	
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1252147C	2006-04-19	2001-05-24			
14 family members shown above						

Other Abstract

None

Info:



Nominate this for the Gallery...

THOMSON

Copyright © 1997-2006 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 81/02

C08L 71/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810143.7

[43] 公开日 2003 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 1430638A

[22] 申请日 2001.5.24 [21] 申请号 01810143.7

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 24 [33] JP [31] 153778/2000

[32] 2000. 5. 24 [33] JP [31] 153779/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/04369 2001.5.24

[87] 国际公布 W001/90224 日 2001.11.29

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.25

[71] 申请人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 藤田直 清水康雄 长谷川伸洋
中川佳树

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 66 页

[34] 发明名称 可固化的组合物及相容剂

[57] 摘要

一种可固化组合物，可用来制造具有高凝胶组分、优良耐候性和合适的储存稳定性的固化制品，其完全保留了聚醚固有的特性，例如高伸长率。一种组合物包括具有至少一个可交联官能团的聚醚和乙烯基聚合物，所述乙烯基聚合物能够与所述聚醚相容，且在聚合物末端具有至少一个可交联官能团。另外一种组合物包括具有至少一个可交联官能团的聚醚、乙烯基聚合物和相容剂，所述乙烯基聚合物不能与聚醚相容，且具有至少一个可交联官能团，所述相容剂在加入聚醚和乙烯基聚合物的混合物中时能使聚合物相容。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种可固化组合物，它包括下述两种组分：

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物以及

(II) 乙烯基聚合物，它与所述聚醚聚合物相容，由凝胶渗透色谱测定的重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 小于 1.8，并且在聚合物末端具有至少一个可交联官能团。

2. 一种可固化组合物，它包括下述两种组分：

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物，以及

(II) 乙烯基聚合物，它与所述聚醚聚合物相容，为活性自由基聚合反应的产物，并且在聚合物末端具有至少一个可交联官能团。

3. 一种可固化组合物，它包括下述三种组分：

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物

(II) 乙烯基聚合物，它与所述聚醚聚合物不相容，并且具有至少一个可交联官能团，以及

(III) 由多种乙烯基单体共聚制得的相容剂，在加入到它们的混合物中时，它可以使所述聚醚聚合物和所述乙烯基聚合物相容。

4. 一种可固化组合物，它包括下述三种组分：

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物

(II) 乙烯基聚合物，它与所述聚醚聚合物不相容，并且具有至少一个可交联官能团，以及

(IV) 至少一种相容剂，在加入到它们的混合物中时，它可以使所述聚醚聚合物和所述乙烯基聚合物相容，所述相容剂选自非聚合有机化合物、由一种或多种乙烯基单体以外的单体聚合得到的聚合物和由单种乙烯基单体聚合得到的聚合物。

5. 如权利要求 1—4 中任何一项所述的可固化组合物，其特征在于所述聚醚聚合物 (I) 的主链基主要是聚氧化烯。

6. 如权利要求 5 所述的可固化组合物，其特征在于所述聚醚聚合物 (I) 的主链基主要是聚环氧丙烷。

7. 如权利要求 1—6 中任何一项所述的可固化组合物，其特征在于所述聚醚聚合物 (I) 的可交联官能团为可交联甲硅烷基团。

8. 如权利要求 1-7 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于由凝胶渗透色谱测定的所述乙烯基聚合物(II)的数均分子量不少于 3000。

9. 如权利要求 1-8 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的主链主要通过至少一种选自(甲基)丙烯酸单体、丙烯腈单体、芳香族乙烯基单体、含氟乙烯基单体和含硅乙烯基单体的单体聚合得到的。

10. 如权利要求 1-9 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于乙烯基单体(II)包含(甲基)丙烯酸酯单元, 其酯部分的基团选自含 5-30 个碳原子的烷基、含 6-30 个碳原子的芳基和含 7-30 个碳原子的芳烷基。

11. 如权利要求 9 所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)为(甲基)丙烯酸聚合物。

12. 如权利要求 1-11 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的可交联官能团为可交联甲硅烷基团。

13. 如权利要求 1-12 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的可交联官能团为链烯基团。

14. 如权利要求 1-13 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的可交联官能团为羟基。

15. 如权利要求 1-14 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的可交联官能团为氨基。

16. 如权利要求 1-15 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的可交联官能团为含可聚合的碳-碳双键的基团。

17. 如权利要求 1-16 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的可交联官能团为环氧基团。

18. 如权利要求 1-17 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述乙烯基聚合物(II)的主链是使用活性自由基聚合技术制备的主链。

19. 如权利要求 18 所述的可固化组合物, 其特征在于所述活性自由基聚合技术为原子转移自由基聚合。

20. 如权利要求 4-9 和 11-19 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于所述相容剂(IV)为分子量不超过 3000 的聚氧化烯。

21. 如权利要求 20 所述的可固化组合物, 其特征在于所述相容剂(IV)为分子量不超过 3000 的聚环氧丙烷。

22. 如权利要求 4-9 和 11-21 中任何一项所述的可固化组合物, 其特征在于在不使用任何填充剂下固化得到的厚度不超过 100 微米的它的固化产品在阳光

风化计测试中的耐天候性不少于 20 小时。

23. 如权利要求 1-22 中任何一项所述的可固化组合物, 它还包括丙烯酸增塑剂。

24. 一种相容剂, 它通过使多种乙烯基单体共聚得到, 且在加入到它们的混合物中时能够使下述两种组分彼此相容:

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物

(II) 乙烯基聚合物, 它与所述聚醚聚合物不相容, 并且具有至少一个可交联官能团。

25. 如权利要求 24 所述的相容剂, 其特征在于它可由至少一种在聚合乙烯基聚合物 (II) 中使用的单体与另一种乙烯基单体共聚得到。

26. 如权利要求 25 所述的相容剂, 其特征在于所述另一种乙烯基单体为具有聚醚结构的乙烯基单体。

27. 如权利要求 26 所述的相容剂, 其特征在于至少一种在聚合乙烯基聚合物 (II) 中使用的单体与具有聚醚结构的乙烯基单体的摩尔比为 1: 20-20: 1。

28. 如权利要求 24-27 中任何一项所述的相容剂, 其特征在于其由凝胶渗透色谱测定的数均分子量为 500-50000。

29. 如权利要求 26-28 中任何一项所述的相容剂, 其特征在于所述聚醚结构主要为聚环氧丙烷。

30. 如权利要求 24-29 中任何一项所述的相容剂, 其特征在于所述乙烯基单体为 (甲基) 丙烯酸单体。

31. 如权利要求 24-30 中任何一项所述的相容剂, 其特征在于它是由活性自由基聚合技术制备的。

32. 如权利要求 31 所述的相容剂, 其特征在于所述活性自由基聚合技术为原子转移自由基聚合。

可固化的组合物及相容剂

发明领域

本发明涉及包括含有可交联官能团的乙烯基聚合物和含可交联官能团的聚醚聚合物的可固化组合物，以及使上述聚合物相容的相容剂。

背景技术

与用离子聚合或缩聚反应制备的聚合物不同，用自由基聚合反应制备的并具有官能团，特别是在分子链末端具有官能团的乙烯基聚合物仅有极少投入实际使用。这些乙烯基聚合物中，(甲基)丙烯酸聚合物具有聚醚聚合物、烃聚合物或聚酯聚合物所没有的某些特性，例如，高度的耐天候性和透明性及其它特性。侧链上具有链烯基或可交联甲硅烷基的(甲基)丙烯酸聚合物已用在高耐天候性涂料组合物中。另一方面，丙烯酸聚合物的聚合反应由于副反应而不易控制。而且，在一个或两个末端引入官能团极其困难。

如果通过简单而容易的方法能够获得在分子链末端有链烯基的乙烯基聚合物，就可得到比侧链上具有交联基团的乙烯基聚合物的固化产物的物理性能优越的固化产物。所以，至今很多人对涉及制备这种乙烯基聚合物的方法进行研究。但是，迄今难以在工业规模上制造这样的聚合物。例如，日本公开公报 247403/89 和日本公开公报 255415/93 公开了用含链烯基的二硫化物作为链转移剂来合成以链烯基为末端的(甲基)丙烯酸聚合物的方法。

日本公开公报 262808/93 公开了一种合成以链烯基为末端的(甲基)丙烯酸聚合物的方法，包括用含羟基的二硫化物合成两端均有羟基的乙烯基聚合物，然后利用羟基官能团的反应性。

日本公开公报 211922/93 公开了一种合成以甲硅烷基为末端的(甲基)丙烯酸聚合物的方法，包括用含羟基的多硫化物合成两端均有羟基的乙烯基聚合物，然后利用羟基官能团的反应性。

用这些方法难以确定将所需官能团引入分子链两端的每一端，从而不能得到性能满意的固化产物。为了将官能团没有失误地引入分子链两端的每一端，必须使用大量的链转移剂，从生产过程的观点来看这是一问题。另外，实施这些方法中，采用普通的自由基聚合反应，因此难以控制所要获得的聚合物的分子量和分

子量分布(重均分子量和数均分子量的比值)。

鉴于现有技术的状况,本发明者现已完成了涉及末端具有各种可交联官能团的乙烯基聚合物、这些聚合物的制备方法、包含这种聚合物的可固化的组合物及用途的发明[例如,日本公开公报平 080249/99、日本公开公报平 080250/99、日本公开公报平 005815/99、日本公开公报平 116617/99、日本公开公报平 116606/99、日本公开公报平 080571/99、日本公开公报平 080570/99、日本公开公报平 130931/99、日本公开公报平 100433/99、日本公开公报平 116763/99、日本公开公报平 272714/97、日本公开公报平 272715/97]。

例如,具有含连接于硅原子上的羟基或可水解基团并能通过形成硅氧烷键而交联的含硅基团(下文也称作“可交联甲硅烷基”)的乙烯基聚合物、或从包含相同聚合物的组合物得到的固化产物具有极佳的耐热性和耐天候性,因此可由于各种领域,包括但不限于密封材料如建筑用弹性密封材料和多层玻璃用密封材料、电气部件和电子元件用的材料如太阳能电池背面密封剂、电绝缘材料如用于电线和电缆的绝缘护套、压敏粘合剂、粘合剂、弹性粘合剂、漆、粉末涂料、涂料组合物、发泡产品、电气用途和电子用途的罐装材料、薄膜、垫片、浇铸材料、各种成形材料、以及用于网玻璃或层叠玻璃的端面(切缘)的防锈密封剂和防水密封剂。

另一方面,人们已经提出了具有至少一个交联的甲硅烷基团的聚醚聚合物,例如日本公告公报 Sho36319/45、日本公告公报 Sho12154/46、日本公告公报 Sho30741/46 和日本公告公报 Sho32673/49,日本公开公报 Sho156599/50、日本公开公报 Sho73561/51、日本公开公报 Sho6096/54、日本公开公报 Sho13767/55、日本公开公报 Sho13768/55、日本公开公报 Sho82123/55、日本公开公报 Sho123620/55、日本公开公报 Sho125121/55、日本公开公报 Sho131021/55、日本公开公报 Sho131022/55、日本公开公报 Sho135135/55、日本公开公报 Sho137129/55,以及日本公开公报 Hei72527/03、日本公开公报 Hei97825/03。固化时,它们就成为了具有高伸长率的固化产品,因此可用作弹性密封材料等,主要用于建筑。

但是,如果不使用抗氧化剂,那么这些聚醚,特别是主链包含聚环氧丙烷的聚醚会出现一个问题,即每个连接到叔碳原子上的氢原子都容易氧化,因此耐天候性就会变差。为了解决这个问题,本发明的发明人已经在日本公告公报平 42367/02 和日本公告公报平 44845/02 中提出了一种改进了耐天候性的可固化组合物,即把具有至少一个可交联甲硅烷基团的丙烯酸聚合物与具有至少一个可交

联甲硅烷基团的聚醚聚合物混合在一起。此外，在日本公告公报平 69667/04 中提到一种密封材料组合物，它包括在分子的每一端具有至少一个烷氧基甲硅烷基团的丙烯酸聚合物与在分子的每一端具有至少一个烷氧基甲硅烷基团的聚醚聚合物的混合物，所述丙烯酸聚合物使用链转移剂制备。

具有至少一个可交联官能团的、用来与具有至少一个可交联官能团的聚醚混合的乙烯基聚合物，通常使用含有可交联官能团的自由基聚合引发剂或链转移剂制备。因此，很难把高百分含量的可交联官能团引入到两端。结果，就出现了一个问题，即固化产品的凝胶部分较少了。

另一方面，需要组合使用含可交联官能团的单体，以得到具有满意的凝胶部分的固化产品。在这种情况下出现了一个问题，即聚醚聚合物固有的高伸长率特性就会受到损伤。在这种情况下，尤其是断裂伸长率就会降低，因此组合物的应用范围就会受到极大的限制。因此，作为密封材料也同样受到限制，提高耐天候性只有通过牺牲一些或其他物理特性来得到，例如增加模量降低伸长率，残余粘性增高，凝胶部分减少等。另外，这儿使用的（甲基）丙烯酸聚合物是自由基聚合物反应的合成产物，因此，具有宽分子量分布和高粘度，所以引出了一个问题，即它与聚醚的混合物也显示出高粘度。

关于这个问题，日本公开公报平 116763/11 提出了一种可固化组合物，其具有较高的凝胶部分和优良的耐天候性，但没有损害含有可交联官能团聚醚的固有高伸长率特性，它是通过使用终端引入了高百分含量的可交联官能团的低粘度乙烯基聚合物形成的。但是，在这种情况下，在特定的例子中，根据乙烯基聚合物和/或聚醚的分子量和分子量分布以及这些聚合物的混合比例，这两种聚合物的相容性会变差。那样，通过混合得到的可固化组合物在储存较长时间后就可能发生相分离，从而它的储存稳定性就会变差。此外，从相容性不够的组合物得到的固化产品的均匀性较差，从而不能实现较好的机械和物理性能。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种可固化组合物，它包含含有可交联官能团的乙烯基聚合物和含有可交联官能团的聚醚聚合物，具有好的储存稳定性，能够用来制造这样的固化产品，其保留了聚醚固有的高伸长率特性，显示出高的凝胶部分和优良的耐天候性。

因此，本发明提供了一种可固化组合物，它包括下述两种组分：

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物以及

(II) 乙烯基聚合物, 它能够与所述聚醚聚合物相容, 重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 小于 1.8 (由凝胶渗透色谱测定), 并且在聚合物末端具有至少一个可交联官能团。

本发明还提供一种可固化组合物, 它包括下述两种组分:

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物以及

(II) 乙烯基聚合物, 它能够与所述聚醚聚合物相容, 为活性自由基聚合反应的产物, 并且在聚合物末端具有至少一个可交联官能团。

此外, 本发明还提供一种可固化组合物, 它包括下述三种组分:

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物

(II) 乙烯基聚合物, 它不能与所述聚醚聚合物相容, 并且具有至少一个可交联官能团以及

(III) 由多种乙烯基单体共聚制得的相容剂, 在加入到它们的混合物中时, 它可以使所述聚醚和所述乙烯基聚合物相容。

此外, 本发明还提供一种可固化组合物, 它包括下述三种组分:

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物

(II) 乙烯基聚合物, 它不能与所述聚醚聚合物相容, 并且具有至少一个可交联官能团以及

(IV) 至少一种相容剂, 它可以使所述聚醚和所述乙烯基聚合物在加入到它们的混合物中时相容, 所述相容剂选自非聚合有机化合物、聚合乙烯基单体以外的单体得到的聚合物和聚合单一乙烯基单体得到的聚合物。

而且, 本发明还提供一种相容剂, 它是通过使多种乙烯基单体共聚得到的, 可以使以下两种组分在加入到它们的混合物中时相容:

(I) 具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物

(II) 乙烯基聚合物, 它不能与所述聚醚聚合物相容, 并且具有至少一个可交联官能团。

以下将详细描述本发明。

发明详述

《乙烯基聚合物(I)》

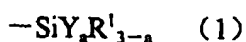
本发明的组分 (I), 即具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物在主链中可包含, 也可不包含氨基甲酸酯键或脲键。聚醚聚合物主链没有特别限制, 但是可包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷和聚苯醚。其中, 优选使用本质上的

聚环氧烷,更优选使用本质上的聚环氧丙烷。后者除环氧丙烷之外还可包括环氧乙烷、环氧丁烷、氧化亚苯基(phenylene oxide)等。句子“主链本质上是聚环氧丙烷”指环氧丙烷单元的数量至少占整个主链结构重复单元的50%,优选至少70%,更优选至少90%。聚环氧丙烷聚合物优选的分子量分布(M_w/M_n)不超过1.5,因为低粘度就意味着更好的可处理性。

在组分(I)中的可交联官能团并没有具体限制,但是可包括优选的可交联甲硅烷基团、链烯基团、羟基、氨基和具有可聚合的碳-碳双键的基团以及环氧基团等。具体地,优选使用可交联甲硅烷基团。这些定义与下文提到的相同。组分(I)中的可交联官能团可以与组分(II)中的可交联官能团相同或不同。但是,从可固化性的观点出发,两者的类型宜没有区别。即使两者是同一种类型,它们的结构可以是相同或不同的。聚醚聚合物具有的可交联官能团的数量平均至少一个,但是从组合物的可固化性的观点出发,优选超过1,更优选平均1.1-4.0,还要优选平均1.5-2.5。从固化产品的橡皮弹性的观点出发,可交联官能团优选位于聚醚聚合物的末端,更优选在聚合物的两个末端。

制备组分(I)聚醚聚合物的方法并没有具体的限定,但是可以是任何一种现有技术已知的方法。

如果具有至少一个可交联官能团的组分(I)聚醚聚合物(根据本发明将被使用)在其主链上包含氨基甲酸酯或脲键,那么通过任何一种制备方法得到的聚醚聚合物都可用作组分(I),条件是其为在分子中包含一个或多个氨基甲酸酯或脲键以及具有至少一个可交联官能团的有机聚合物。可交联官能团并没有具体的限制,但是可包括上述各种官能团。但是,其中优选的是包含硅原子的基团,可用通式(1)表示:



其中 R^1 是包含1-20个碳原子的烷基、包含6-20个碳原子的芳基、包含7-20个碳原子的芳烷基或者三有机基硅氧基团,可使用 $\text{R}^1_3\text{SiO}-$ 表示(其中 R^1 是包含1-20个碳原子的一价烃基团,三个 R^1 基团可以是相同或不同的),当有两个或更多 R^1 基团时,它们可以是相同或不同的; Y 表示羟基或可水解的基团,当有两个或更多 Y 基团时,它们可以是相同或不同的; a 表示0、1、2或3。此外,可以使用通过工业上容易而且简便的方法制备的聚醚聚合物,例如这些方法包括使包含终端羟基的氧化烯聚合物(D)的终端羟基与过量多异氰酸酯化合物(E)反应,得到具有终端异氰酸基的聚氨酯主链(F)的聚合物,接着使异氰酸基团与硅化合物(G)的W基团反应,所述化合物(G)可通过通式(2)表示:



其中 R^1 、 Y 和 a 与上述定义相同； R^2 是包含 1—20 个碳原子的取代或非取代二价有机基团， W 是包含活性氢原子的基团，选自羟基、羧基、巯基和氨基（伯或仲），或者使（D）的终端羟基同时与过量（E）和（G）的 W 基团反应，或者这些方法还包括使包含终端羟基的氧化烯聚合物（D）与包含可水解的甲硅烷基团的异氰酸酯化合物（H）反应，所述（H）可通过通式（3）表示：



其中 R^1 、 R^2 、 Y 和 a 与上述定义相同。

氧化烯聚合物（D）可以是任何方法制备的聚合物，但是优选的是在聚合物中，平均每个分子终端包含至少 0.7 个羟基。更具体地，包括通过使用碱金属催化剂制备的传统的氧化烯聚合物，以及通过使具有至少两个羟基的多羟基化合物作为引发剂与氧化烯在双金属氰复合物（c）或铯等存在下反应产生的氧化烯聚合物。

其中优选使用双金属氰复合物（c），因为与使用碱金属催化剂制得的传统氧化烯聚合物相比，氧化烯聚合物（D）具有较低的不饱和度，较高的分子量，较窄的 M_w/M_n ，较低的粘度，较高的耐酸性和耐天候性。

优选的双金属氰复合物（C）是这样的复合物，其主要组分是六氰基钴酸锌（zinc hexacyanocobaltate），优选为它的醚或醇复合物。它的组合物本质上是在日本公告公报昭 27250/46 中提到的那种。优选的醚为四氢呋喃、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和其他甘醇二甲醚。其中，优选使用四氢呋喃和甘醇二甲醚，因为使用它们可得到 M_w/M_n 较窄、不饱和度较低的氧化烯聚合物（D）。优选的醇为叔丁醇，它已经在日本公开公报平 145123/04 中提到，因为使用它可得到不饱和度较低的氧化烯聚合物（D）。

为了通过与多异氰酸酯化合物（E）反应得到高分子量，以及为了通过与包含可水解的甲硅烷基团的异氰酸酯化合物（H）反应提高甲硅烷基团引入的比例，在氧化烯聚合物（D）中的羟基数量优选不少于每分子个平均 1.6，更优选 1.8—4。最优选为 1.8—3，从而可以在与多异氰酸酯化合物（E）反应的步骤中避免出现胶凝化。具有至少 2 个羟基的氧化烯聚合物（D）可通过使用三官能度或更高官能度引发剂部分或全部代替双官能度引发剂来制备。也可以通过下面的方法得到每个分子具有平均 1.8—3 个羟基的氧化烯聚合物（D），即把至少是双官能度的氧化烯聚合物与至多是双官能度的氧化烯聚合物混合在一起。

对于具体的种类，可提及聚氧化乙烯化合物、聚氧化丙烯化合物、聚氧化丁

烯化合物、聚氧化己烯化合物、聚氧化四亚甲基化合物和/或这些的共聚物。

聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚氧化丙烯四醇、这些聚合物与环氧乙烷的共聚物以及它们的混合物尤其优选作为氧化烯聚合物(D)。

优选使用通过与环氧乙烷共聚因而可在伯羟基终止得到的氧化烯聚合物,因为它们与多异氰酸酯化合物(E)或包含可水解的甲硅烷基团的异氰酸酯化合物(H)反应是更容易的。

使用的氧化烯聚合物(D)的数均分子量不少于1000,但是宜不少于4000,因为当少于4000时,引入聚氨酯主链(F)的氨基甲酸酯键的数量就会增加,从而粘度相应的变大。

用来得到聚氨酯主链(F)的多异氰酸酯化合物(E)可以是任何多异氰酸酯化合物。

多异氰酸酯化合物(E)中包含的异氰酸基数量宜为每分子平均2-5个,从易于得到的观点出发,更宜为2-3。最宜是2,因为这样在与氧化烯聚合物(D)反应时就不会引起胶凝化。

作为具体的例子,可提及甲苯二异氰酸酯(TDI)、亚二甲基二异氰酸酯(MDI)、亚二甲基苯二异氰酸酯(XDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、四亚甲基二异氰酸酯(TMDI)等。也可以使用脲二酮(uretdione)衍生物、异氰尿酸酯衍生物、氰尿酸酯衍生物或碳二亚胺衍生物。

作为通式(2)表示的硅化合物(G)的具体例子,其可用来把通式(1)表示的甲硅烷基团引入到聚醚聚合物分子上,可提及氨基取代的烷氧基硅烷,如 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷和1,3-二氨基异丙基三甲氧基硅烷、 γ -羟丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷等。

作为通式(3)表示的包含甲硅烷基团的异氰酸酯化合物(H)的具体例子,其可用来把通式(1)表示的甲硅烷基团引入到聚醚聚合物分子中,可提及 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯、 γ -三乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯、 γ -甲基二甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯、 γ -甲基二乙氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯等。

在氧化烯聚合物(D)的羟基与异氰酸基的反应中,以及硅化合物的W基团与异氰酸基的反应过程中可以使用催化剂。如果得到的聚醚聚合物的储存稳定性

受到损害，那么反应宜在不存在任何催化剂的条件下进行。使用催化剂时，可使用任何已知能够催化羟基与异氰酸基反应的催化剂。

在本发明的实践中，当具有至少一个可交联官能团的聚醚聚合物（组分（I））在其主链上包含氨基甲酸酯或脲键时，聚醚聚合物的数均分子量优选不少于7500。更优选使用数均分子量为7500—25000的有机聚合物。如果聚醚聚合物的数均分子量低于7500，那么固化产品就会变硬，从而降低伸长率，当数均分子量超过25000时，聚合物本身的粘合度就会显著地降低，使聚合物的实用性降低，即使对于固化产品的韧性或者伸长率没有什么问题。从粘度的观点出发，数均分子量尤其优选为8000—20000。

组分（II）乙烯基聚合物与组分（I）聚醚聚合物之间的混合比例优选在100/1—1/100的范围内，更优选为100/5—5/100，还要优选为100/10—10/100。当乙烯基聚合物（II）的化合物比例减小时，耐天候性（本发明的一个效果）在某些例子中几乎不能表现。

《乙烯基聚合物（II）》

〈主链〉

本发明的发明人已经完成了许多发明，这些发明涉及各种终端具有可交联官能团的乙烯基聚合物、制造这类聚合物的方法、包含这类聚合物的可固化组合物和它们的使用方法（例如，日本公开公报 Hei080249/11、日本公开公报 Hei080250/11、日本公开公报 Hei005815/11、日本公开公报 Hei116617/11、日本公开公报 Hei116606/11、日本公开公报 Hei080571/11、日本公开公报 Hei080570/11、日本公开公报 Hei130931/11、日本公开公报 Hei100433/11、日本公开公报 Hei116763/11、日本公开公报 Hei272714/09、日本公开公报 Hei272715/09）。本发明使用的乙烯基聚合物（II）没有具体的限定。因此，在上面引证的公报中提到的所有聚合物都可以适当的使用。在此使用的术语“相容”指两种或更多种聚合物可被充分混合在一起的状况，并且在室温下放置一个星期后，混合物没有显示出肉眼可见的边界。

对构成本发明乙烯基聚合物（II）主链的乙烯基单体没有特别的限制，而可以是各种单体。例如能够提到的是：（甲基）丙烯酸类单体，如（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸正戊酯、（甲基）丙烯酸正己酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸正庚酯、（甲

基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸棕榈醇酯、(甲基)丙烯酸十八烷醇酯、(甲基)丙烯酸二十烷酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸-环氧乙烷加合物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯和(甲基)丙烯酸 2-全氟十六烷基乙酯；芳香族乙烯基单体，例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯代苯乙烯和苯乙烯磺酸及其盐；含氟的乙烯基单体，例如全氟乙烯、全氟丙烯和 1,1-二氟乙烯；含硅的乙烯基单体，例如乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷；马来酸酐、马来酸、马来酸单烷基酯和二烷基酯；富马酸、富马酸单烷基酯和二烷基酯；马来酰亚胺单体，例如马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺和环己基马来酰亚胺；丙烯腈单体，例如丙烯腈和甲基丙烯腈；含酰胺基的乙烯基单体，例如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺；乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和肉桂酸乙烯酯；链烯，例如乙烯、丙烯等；共轭二烯，例如丁二烯、异戊二烯等；氯乙烯、1,1-二氯乙烯、烯丙基氯和烯丙醇等。这些单体可以单独使用或多个用于共聚。

乙烯基聚合物(II)的主链优选通过主要使至少一种这样的单体聚合制得，所述单体选自(甲基)丙烯酸单体、丙烯腈单体、芳香族乙烯基单体、含氟乙烯基单体和含硅乙烯基单体。这里使用的术语“主要”指上述单体数量为组成乙烯基聚合物单体单元的至少 50 摩尔%，优选至少 70 摩尔%。

从产品的物理特性的观点出发，其中优选使用芳香族乙烯基单体和(甲基)丙烯酸单体。更优选为丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体，且尤其优选为丙烯酸酯单体。还要优选为丙烯酸丁酯。在本发明的实践中，这些优选的单体可与其他单体共聚，或者甚至以嵌段共聚物的形式共聚，在这种情况下，这些优选的单体含量较佳为 40%(重量)。这样，乙烯基聚合物(II)优选为(甲基)丙烯酸聚合

物,更优选是丙烯酸聚合物,还要优选是丙烯酸酯聚合物。在上面所用的命名法中,例如(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

从物理特性的观点出发,具体地,乙烯基聚合物(II)优选包含(甲基)丙烯酸酯单元(a),其酯部分选自含有5—30个碳原子的烷基、含有6—30个碳原子的芳基和含有7—30个碳原子的芳烷基。当碳原子数目为5或更小时,就几乎不能保证与聚醚聚合物(I)的相容性,当大于30时,聚合物就变得很难处理。更优选的酯部分为含有8—30个碳原子的烷基、芳基或者芳烷基。还要优选的酯部分为含有10—25个碳原子的烷基、芳基或芳烷基。

特别优选的(甲基)丙烯酸酯聚合物得自两种或更多(甲基)丙烯酸酯单体的共聚反应,所述单体酯部分的碳原子数不同。更具体地,所述共聚物得自(a)(甲基)丙烯酸酯单元,其酯部分选自上述 C_{5-30} 烷基、 C_{6-30} 芳基和 C_{7-30} 芳烷基和(b)(甲基)丙烯酸酯单元,其酯部分为包含1—6个碳原子的烷基(单元(a)酯部分的碳原子数大于单元(b)酯部分的碳原子数)。两种单元的摩尔比并没有具体限定,但是可根据可固化组合物或固化产品所需的物理特性调节。但是,摩尔比通常为1:100—100:1,优选为1:50—10:1,更优选为1:20—1:1。

本发明的乙烯基聚合物(II)的分子量分布,即用凝胶渗透色谱法测得的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)无特别限制,但是宜为小于1.8,更好的不大于1.7,更佳的不大于1.6,还要更佳为不大于1.5,特别好的为不大于1.4,最佳为不大于1.3。在本发明实践中的GPC测定中,该测定通常用聚苯乙烯凝胶柱进行,以氯仿为移动相。数均分子量可在聚苯乙烯等价基础上进行测定。

本发明的乙烯基聚合物(II)用凝胶渗透色谱测得的数均分子量并没有具体限定,但优选不小于3000。更优选不小于5000,还要优选不小于10000。当分子量较低时,在某些的例子中就不能得到固化产品所需的高伸长率。此外,用同样方法测定的数均分子量宜不超过1000000,更宜不超过100000,还要宜不超过50000。

(主链的合成方法)

本发明乙烯基聚合物(II)的合成方法无特别限制,但优选受控自由基聚合技术,更优选活性自由基聚合技术,特别优选原子转移自由基聚合技术。这些聚合技术详述如下。

受控自由基聚合

自由基聚合方法可分成两种：“一般自由基聚合方法”，其中只是采用偶氮化合物或过氧化物作为聚合引发剂将带有特定官能团的单体和乙烯基单体进行共聚；和“受控自由基聚合方法”，该方法能将特定官能团引入特定部位，如一个或多个分子链末端。

“一般自由基聚合方法”是一种简便的方法。但是，用此方法，带有特定官能团的单体只能以无规方式进入产物聚合物，为了获得高官能度的聚合物，必须使用大量的此单体。当该单体的用量小时，没有引入此官能团的聚合物分子的比例增加。而且，因为它们属于自由基聚合反应，另一个问题是仅能获得分子量分布宽和高粘度的聚合物。

“受控自由基聚合方法”可进一步分成两种：“链转移剂方法”，其中用带有特定官能团的链转移剂进行聚合反应制备在分子链末端带有官能团的乙烯基聚合物；和“活性自由基聚合方法”，其中持续生长的聚合物末端增长而不发生终止等反应，从而得到大致与设计分子量相当的聚合物。

“链转移剂方法”能给出高官能度的聚合物，但相对于引发剂来说，必须大量使用带有特定官能团的链转移剂，结果产生包括与处理有关的经济上的问题。该技术的另一个缺点是，如所述的“一般自由基聚合方法”那样，它也是自由基聚合方法，所以只能获得分子量分布宽、粘度高的聚合物。

与上述聚合方法不同，“活性自由基聚合方法”尽管也属于一种因高速聚合和极易发生终止反应如自由基-自由基偶合而难以控制的自由基聚合反应方法，但这种方法几乎不发生终止反应，能得到分子量分布窄 ($M_w/M_n = \text{约 } 1.1-1.5$) 的聚合物，并能通过调节单体对引发剂的加入比率，任意控制分子量。

因此，“活性自由基聚合方法”因为能给出分子量分布窄、粘度低的聚合物，并能在聚合物的几乎所有任意部位引入带有特定官能团的单体，因此是制备带有特定官能团的乙烯基聚合物的更佳的方法。

从狭义上来说，术语“活性聚合”指的是分子链生长而其末端总是保持活性的聚合模式。但是，一般来说，该术语还包括假活性聚合反应模式，其中分子链在无活性末端分子和活性末端分子处于平衡的状态下生长。后一定义也应用于本发明。

近年来，很多研究团体对“活性自由基聚合方法”进行了活跃的研究。例如，该技术包括如 J. Am. Chem. Soc., 116, 7943(1994)所述的使用钴-卟啉络合物的方法；如 Macromolecules, 27, 7228 (1994)所述，使用诸如氮氧化物自由基封

端剂(capping agent)的方法;及使用有机卤化物等作为引发剂和过渡金属络合物作为催化剂的“原子转移自由基聚合”(ATRP)方法。

在种种“活性自由基聚合方法”中,用有机卤化物或卤化的磺酰化合物作为引发剂、用过渡金属络合物作为催化剂进行乙烯基单体聚合的“原子转移自由基聚合方法”是制备所述带有特定官能团的乙烯基聚合物特别优选的方法,因为这种方法不仅具有“活性自由基聚合”的特性,还能给出末端带有卤原子的聚合物,对于官能团转化反应相对方便,并在引发剂和催化剂设计上提供宽的自由度。作为此原子转移自由基聚合方法的例子,有在 Matyjaszewski 等: J. Am. Chem. Soc., 1995, vol. 117, page 5614; Macromolecules, 1995 vol. 28, page 7901; Science, 1996, vol. 272, page 866; WO 96/30421; WO 97/18247; WO 98/01480; WO 98/40415; Sawamoto 等: Macromolecules, 1995, vol. 28, page 1721; 日本公开公报 208616/96 和日本公开公报 41117/96 所述的那些。

本发明的实践中,对使用哪一种自由基聚合的方法并无限制。但以原子转移自由基聚合为佳。

下面将详细描述这种活性自由基聚合。但是,现在先解释使用链转移剂的聚合反应制备下面将描述的乙烯基聚合物(II)的聚合反应,这是受控自由基聚合的一种模式。利用链转移剂(调聚物)的自由基聚合方法无特别限制,但对于制备带有适用于本发明的末端结构的乙烯基聚合物来说,可提到下面两种方法。

一种方法用卤代烃作为链转移剂制备卤素封端的聚合物,如日本公开公报 Hei132706/04 所述的,另一种方法用含羟基的硫醇或含羟基的多硫化物等作为链转移剂制备羟基封端的聚合物,如日本公开公报 Sho271306/86、日本专利 2594402 和日本公开公报 Sho47782/89 所述。

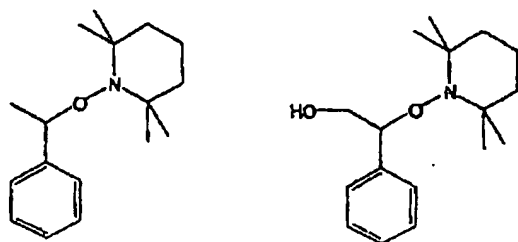
现在描述活性自由基聚合。

首先,描述使用自由基封端剂如氮氧化物的技术。该聚合反应中,用通常稳定的硝酰自由基($=N-O\cdot$)作为自由基封端剂。这样的化合物包括但不限于: 2,2,6,6-四取代的-1-哌啶氧自由基和 2,2,5,5-四取代的-1-吡咯烷氧自由基和类似的环状的羟基胺衍生的硝酰自由基。适合作取代基的为含 4 个以下碳原子的烷基,如甲基或乙基。具体的硝酰自由基化合物包括但不限于: 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧自由基(TEMPO)、2,2,6,6-四乙基-1-哌啶氧自由基、2,2,6,6-四甲基-4-氧代-1-哌啶氧自由基、2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷氧自由基、1,1,3,3-四甲基-2-异二氢氮茛氧自由基和 N,N-二叔丁基胺氧自由基。诸如 galvinoxyl 自由基的稳定自由基可用来代替硝酰自由基。

上述自由基封端剂与自由基形成剂或发生剂合用。可推测自由基封端剂和自由基发生剂的反应产物起聚合引发剂的作用，使可加成聚合的单体进行聚合。两种试剂的比值无特别限制，但较合适的是每摩尔自由基封端剂使用 0.1-10 摩尔自由基引发剂。

虽然各种化合物可用作自由基发生剂，但以能在聚合温度条件下产生自由基的过氧化物为佳。这样的过氧化物包括但不限于：二酰基过氧化物如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰，二烷基过氧化物如过氧化二枯基和过氧化二叔丁基，过氧碳酸酯如过氧二碳酸二异丙酯和过氧二碳酸二(4-叔丁基环己酯)，过酸烷酯如过氧辛酸叔丁酯和过氧苯甲酸叔丁酯等。特别优选过氧化苯甲酰。还可使用另一种自由基发生剂代替过氧化物，例如产生自由基的偶氮化合物如偶氮二异丁腈。

如 *Macromolecules*, 1995, vol.28, page 2993 所报道的，如下所示的烷氧基胺化合物可用作引发剂，代替自由基封端剂和自由基发生剂的合用。



当烷氧基胺化合物用作引发剂并且该化合物是如上面所示具有如羟基的官能团的化合物时，可获得以官能团为末端的聚合物。将此化合物用于本发明的方法，则得到以官能团为末端的乙烯基聚合物。

对上述采用诸如氮氧化物的自由基封端剂的聚合反应中，聚合反应条件包括单体、溶剂和聚合温度不受限制，但可以与下面描述的原子转移自由基聚合中所用的相同。

原子转移自由基聚合

下面描述原子转移自由基聚合方法，该方法作为实施本发明的活性自由基聚合技术更佳。

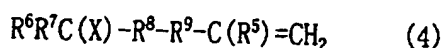
此原子转移自由基聚合中，使用有机卤化物，特别使用具有高活性碳-卤键的有机卤化物(如 α -位具有卤原子的羰基化合物，或苄基位置上具有卤素的化合物)或卤化的磺酰化合物等作为引发剂。

具体例子有： $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ (上面的化学结构式中， C_6H_5 代表苯基，X为氯、溴或碘原子)； $R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、

$R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$ (上面的结构式中, R^3 和 R^4 各自是氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, X 为氯、溴或碘原子); $R^3-C_6H_4-SO_2X$ (上面的结构式中, R^3 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, X 为氯、溴或碘原子), 等等。

具有引发聚合反应的官能团外还具有其它官能团的有机卤化物或卤化的磺酰化合物也可用作原子转移自由基聚合的引发剂。这种情况下, 产生的乙烯基聚合物, 其主链的一个末端还具有所述的其它官能团, 另一个末端具有用于原子转移自由基聚合的生长的末端结构。这样的官能团可提到的有链烯基、交联型甲硅烷基、羟基、环氧基、氨基、酰氨基等。

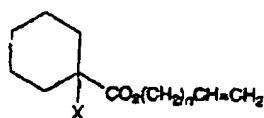
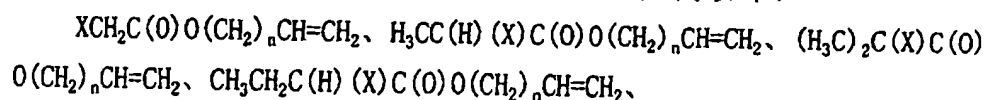
含链烯基的有机卤化物没有特别的限制, 但包括具有如下通式(4)所示结构的化合物:



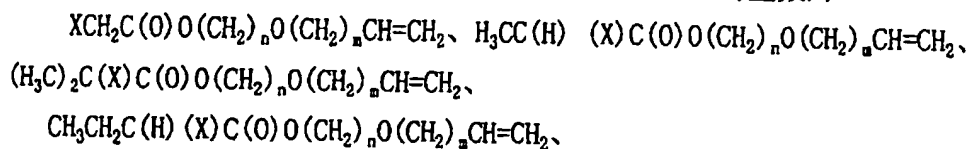
其中 R^5 为氢原子或甲基; R^6 和 R^7 各自是氢原子或含 1-20 个碳原子的单价烷基、芳基或芳烷基, 这样的 R^6 和 R^7 基团可以在各自的另一端连接在一起, R^8 为 $-C(O)O-$ (酯基)、 $-C(O)-$ (酮基) 或 $o-$ 、 $m-$ 或 $p-$ 亚苯基; R^9 为直接的键或可任意地含有一个或几个醚键的含 1-20 个碳原子的二价有机基团; X 为氯、溴或碘原子。

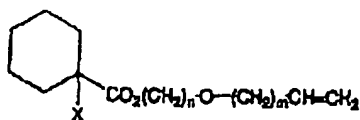
作为 R^6 和 R^7 取代基的具体例子可提到的有氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基、己基等。 R^6 和 R^7 可在各自的另一端连接在一起, 形成环状结构。

通式(4)代表的含链烯基的有机卤化物的具体例子如下:



(上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 0-20 的整数);





(上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 1-20 的整数, m 为 0-20 的整数);

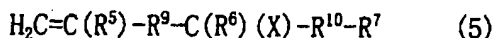
o、m、p- $\text{XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、o、m、p- $\text{CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、
o、m、p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ (上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 0-20 的整数);

o、m、p- $\text{XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、o、m、p- $\text{CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、
o、m、p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ (上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 1-20 的整数, m 为 0-20 的整数);

o、m、p- $\text{XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、o、m、p- $\text{CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、
o、m、p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ (上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 0-20 的整数);

o、m、p- $\text{XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、o、m、p- $\text{CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、
o、m、p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ (上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 1-20 的整数, m 为 0-20 的整数)。

作为含链烯基的有机卤化物, 还可提到的有如下通式(5)所示化合物:



其中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 和 X 定义如上, R^{10} 表示直接的键、 -C(O)O- (酯基)、 -C(O)- (酮基) 或 o-、m-或 p-亚苯基。

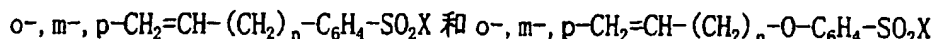
R^8 为直接的键或含 1-20 个碳原子的二价有机基团 (该基团可含有一个或多个醚键), 当它为直接的键时, 乙烯基连接在卤原子所连接的碳原子上, 从而形成烯丙基卤化物。这种情况下, 碳-卤键被相邻的乙烯基活化, 因此 R^{10} 不必总是 C(O)O 或亚苯基, 但例如可以是一直接的键。当 R^9 不是直接的键时, R^{10} 以 C(O)O 、 C(O) 或亚苯基为宜, 以便活化碳-卤键。

式(5)化合物的具体例子如下: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC(H)(X)CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C(H)(X)CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC(H)(X)(CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC(H)(X)C}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC(H)(X)CH(CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC(H)(X)C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC(H)(X)CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH(CH}_2)_2\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH(CH}_2)_3\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH(CH}_2)_4\text{C(H)(X)-CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH(CH}_2)_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_5$ 和
 $\text{CH}_2=\text{CH(CH}_2)_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_5$

(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; R 为含 1-20 个碳原子的烷基、芳

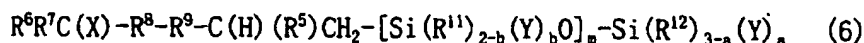
基或芳烷基), 等等。

含链烯基的卤化磺酰基化合物的具体例子如下:



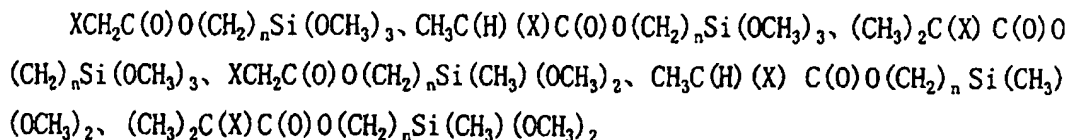
(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; n 为 0-20 的整数); 等等。

上述含可交联甲硅烷基的有机卤化物包括但不限于: 具有如下通式(6)所示化合物:

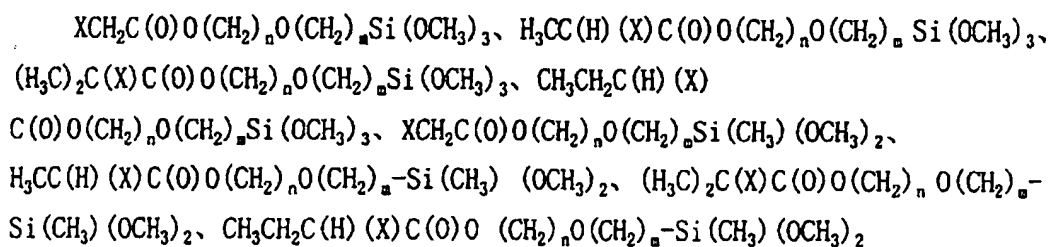


其中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 X 如上所述; R^{11} 和 R^{12} 各代表含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基或式 $(R')_3SiO$ 的三有机基硅氧基(其中 R' 为含 1-20 个碳原子的一价烃基, 三个 R' 基可相同或不同), 当存在两个或两个以上 R^{11} 和/或 R^{12} 时, 它们可相同或不同; Y 代表羟基或可水解的基团, 当存在两个或两个以上 Y 基团时, 它们可相同或不同; a 代表整数 0、1、2 或 3, b 代表整数 0、1 或 2, m 为整数 0-19, 条件为应满足 $a+mb \geq 1$ 的关系。

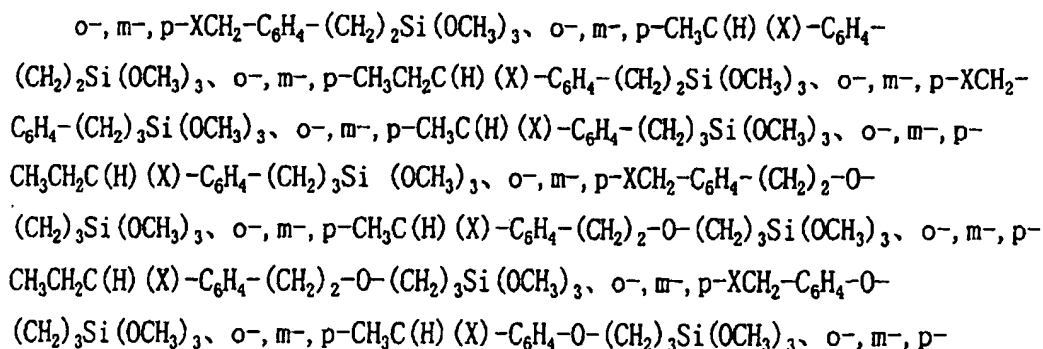
通式(6)化合物的具体例子为:



(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; n 为 0-20 的整数);



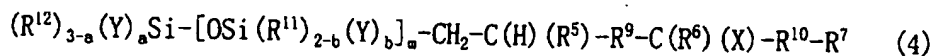
(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; n 代表 1-20 的整数; m 代表 0-20 的整数);



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、o-, m-, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、o-, m-, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、o-, m-, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(所示结构式中, X 代表氯、溴或碘原子)等。

含可交联甲硅烷基的有机卤化物的例子可提到的还有具有通式(7)所示结构的化合物:



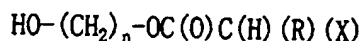
其中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、a、b、m、X 和 Y 定义如上。

这样的化合物的具体例子如下:

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$

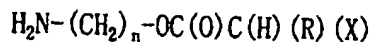
(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; R 为含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基), 等等。

对上述含羟基的有机卤化物或卤化磺酰基化合物无特别限制, 但可以是下式所示化合物:



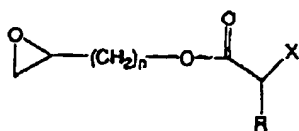
其中, X 代表氯、溴或碘原子; R 为氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 1-20 的整数。

对上述含氨基的有机卤化物或卤化磺酰基化合物无特别限制, 但可以是下式所示化合物:



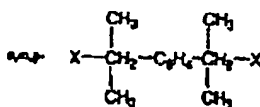
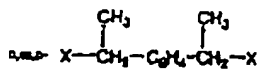
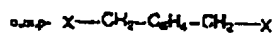
其中, X 代表氯、溴或碘原子; R 为含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 1-20 的整数。

对上述含环氧基的有机卤化物或卤化磺酰基化合物无特别限制, 但可以是下式所示化合物:

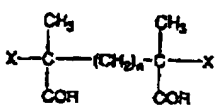
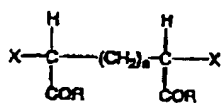
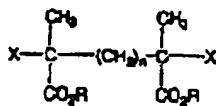
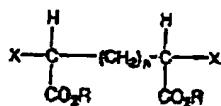


其中, X 代表氯、溴或碘原子; R 为氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 1-20 的整数。

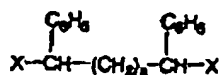
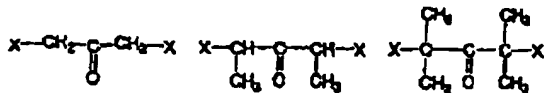
为制备每分子具有两个或两个以上本发明的增长末端结构的聚合物, 宜使用具有两个或两个以上引发点的有机卤化物或卤化磺酰基化合物作为引发剂。具体例子为:



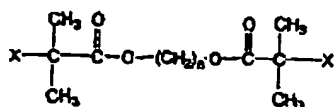
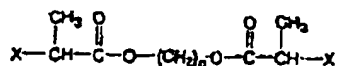
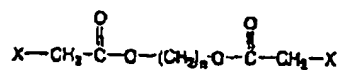
(上述结构式中, C_6H_4 代表亚苯基; X 代表氯、溴或碘原子);



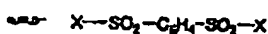
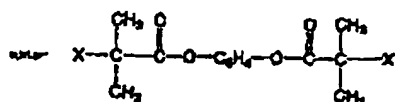
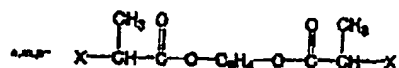
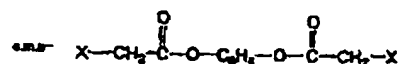
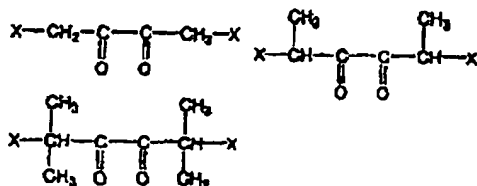
(上述结构式中, R 代表含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 0-20 的整数; X 代表氯、溴或碘原子);



(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; n 代表 0-20 的整数);



(上述结构式中, n 代表 1-20 的整数; X 代表氯、溴或碘原子);



(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子); 等。

对本聚合反应中使用的乙烯基单体无特别限制, 可采用上文提到的任何作为例子的单体。

用作聚合催化剂的过渡金属络合物无特别限制, 但较好是包括其中心金属属于元素周期表第 7、8、9、10 或 11 族的过渡金属的金属络合物。作为更优选的例子, 为零价铜、一价铜、二价钕、二价铁或二价镍的络合物。特别优选的是铜络合物。可使用的一价铜化合物的具体例子, 可提到氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氰化亚铜、氧化亚铜和高氯酸亚铜。使用这样的铜化合物时, 为了提高催化活性而加入配体, 如 2,2'-联吡啶或其衍生物、1,10-菲咯啉或其衍生物, 或多胺如四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺或六甲基三(2-氨基乙基)胺。优选的配体为含氮化合物, 更优选的配体为螯合型含氮化合物, 还要优选的配体为 N, N, N', N'', N'-五甲基二亚乙基三胺 (pentamethyldiethylenetriamine)。二价

氯化钌的三三苯膦复合物($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)也适用于作为催化剂。用这种钌化合物作催化剂时,加入烷氧基铝作为活化剂。二价铁的二三苯膦复合物($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、二价镍的二三苯膦复合物($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)和二价镍的二三丁基膦复合物($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)也适用于作催化剂。

聚合可在无溶剂或在各种溶剂存在下进行。溶剂可以是烃溶剂如苯和甲苯;醚溶剂如乙醚和四氢呋喃;卤代烃溶剂如二氯甲烷和氯仿;酮溶剂如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮;醇溶剂如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇;腈溶剂如乙腈、丙腈和苯腈;酯溶剂如乙酸乙酯和乙酸丁酯;碳酸酯溶剂如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯;等等。它们可单独使用或两种或两种以上混合使用。

聚合可在 0°C — 200°C 的温度范围内进行,较佳为 50 — 150°C , 尽管不受此范围的限制。

在本发明的实践中,原子转移自由基聚合方法也包括所谓的反向原子转移自由基聚合方法。反向原子转移自由基聚合方法包括使在高氧化状态的普通原子转移自由基聚合催化剂(产生于自由基发生过程,例如如果使用 Cu(I) 作为催化剂,那么就是 Cu(II))与普通自由基引发剂(例如过氧化物)反应,从而得到类似于原子转移自由基聚合的平衡状态(见 *Macromolecules*, 1999, 32, 2872)。

<官能团>

乙烯基聚合物(II)中的可交联官能团无特别的限制。但是,较好的是如可交联甲硅烷基、链烯基、羟基、氨基、含可聚合碳-碳双键的基团、环氧基等。

可以采用这些可交联官能团,以达到最终用途/目的。

可交联官能团的位置

当要求从本发明的可固化组合物制成的固化产品具有橡胶样性质时,必须为所述至少一个可交联官能团存在于分子链末端,以便使对橡胶弹性有较大影响的交联点之间的分子量足够高。更优选为所有可交联官能团均位于分子链末端。

制备具有至少一个可交联官能团的乙烯基聚合物(特别是(甲基)丙烯酸聚合物)的方法在日本公开公报 91/14068、日本公开公报 92/55444 和日本公开公报 94/211922 中有描述。然而,这些方法都是由上述“链转移剂技术”的自由基聚合反应组成,因此所得聚合物分子量分布值(M_w/M_n)高达 2 或更大,因此产生了粘度变大的问题,尽管这些聚合物在分子链末端的可交联官能团比例相对较高。所以,为了获得窄分子量分布、粘度值低以及具有相当大比例的末端可交联官能团

的乙烯基聚合物, 较佳的是采用上文所提到的“活性自由基聚合技术”。

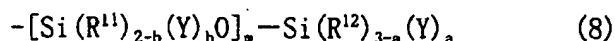
可交联官能团的数目

乙烯基聚合物(II)平均具有至少一个可交联官能团。从组合物可固化性的观点出发, 这种官能团的平均数目优选超过 1, 更优选为 1.1—4.0, 还要优选为 1.5—2.5。

下面说明这些官能团。

可交联甲硅烷基

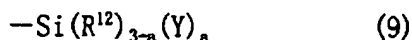
实施本发明中所用的可交联甲硅烷基有通式(8)所示的基团:



其中, R^{11} 和 R^{12} 各自是含 1-20 个碳原子烷基、含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基或由 $(R')_3\text{SiO-}$ 所示三有机基硅氧基(其中各 R' 是含 1-20 个碳原子的一价烃基, 三个 R' 可以相同或不同), 当有两个含两个以上 R^{11} 和 R^{12} 时, 它们可以相同或不同; Y 代表羟基或可水解基团, 当存在两个或两个以上 Y 基时, 它们可以相同或不同; a 代表整数 0、1、2 或 3, b 代表整数 0、1 或 2, m 代表整数 0-19, 条件为必须满足 $a+mb \geq 1$ 的关系。

可水解基团有: 氢原子、烷氧基、酰氧基、酮肟酸基(ketoximato)、氨基、酰氨基、氨氧基、巯基和链烯氧基。其中以烷氧基、酰氨基和氨氧基为佳。从温和的可水解性和易于控制考虑, 特别好的是烷氧基。

本发明实践中, 有 1-3 个羟基和/或可水解基团结合到每个硅原子上, $(a+\Sigma b)$ 较佳在 1-5 的范围内。在一个可交联甲硅烷基中含有两个或两个以上可水解基团或羟基时, 它们可以相同或不同。形成可交联甲硅烷基的硅原子数不小于 1, 在硅原子以硅氧烷键等连接的情况下, 硅原子数目较佳不超过 20 个。由于容易得到, 通式(9)所示可交联甲硅烷基为最佳:

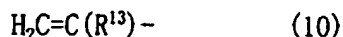


其中, R^{12} 、 Y 和 a 定义如上。

在一些例子中, a 等于 3 的化合物(例如三甲氧基官能团)比 a 等于 2 的化合物(例如二甲氧基官能团)固化的更快, 但是它们的储存稳定性或者力学特性(伸长率等)会出现一些问题。为了在固化率和物理特性之间得到平衡, 可组合使用 a 等于 2 的化合物(例如二甲氧基官能团)和 a 等于 3 的化合物(例如三甲氧基官能团)。

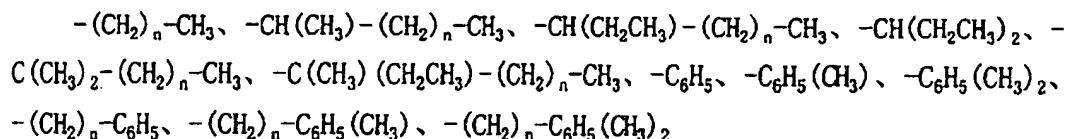
链烯基

本发明实践中使用的链烯基无特别的限制，但宜为通式(10)表示的那些基团：



其中， R^{13} 是氢原子或含 1-20 个碳原子的烃基。

通式 10 中， R^{13} 是氢原子或含 1-20 个碳原子的烃基，其通常的例子如下：



n 是不小于 0 的整数，各有机基团的碳原子总量不大于 20。

其中，优选氢原子。

尽管不是必须，但是聚合物(II)的链烯基较好的不被与该链烯基的碳-碳双键共轭的羰基或链烯基或芳环活化。

链烯基连接到聚合物主链的方式无特别的限制，但宜为碳-碳键、酯键、醚键、碳酸酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键。

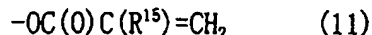
氨基

本发明实践中，对氨基无特别的限制，但包括由 $-\text{NR}^{14}_2$ 表示的基团，其中， R^{14} 是氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团，两个 R^{14} 基团可以相同或不同，可以在各自的另一端结合在一起形成环结构。可以由 $-(\text{NR}^{14}_3)^+\text{X}^-$ 表示的铵盐，其中 R^{14} 按上面定义， X^- 是相反离子，没有任何问题。

上面的通式中， R^{14} 是氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团，其中包括氢原子、含 1-20 个碳原子的烷基、6-20 个碳原子的芳基和 7-20 个碳原子的芳烷基。两个 R^{14} 基团可以相同或不同，以在各自的另一端结合在一起形成环结构。

具有可聚合碳-碳双键的基团

含可聚合碳-碳双键的基团较好是由下面通式(11)表示的基团：



其中 R^{15} 是氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团，更好是其中 R^{15} 是氢原子或甲基的式(11)的基团。

通式(11)中 R^{15} 的具体例子包括但不限于： $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n$

$n\text{CH}_3$ (n 是 2-19 的整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等, 较好是 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 。

<引入官能团的方法>

下面描述将官能团引入本发明乙烯基聚合物(II)的方法, 但是这些方法不构成对本发明的限制:

首先, 描述通过端基官能团转化将可交联甲硅烷基、链烯基或羟基引入的方法。这些官能团各自可用作另一种的前体, 因此, 按从可交联甲硅烷基到各前体的顺序进行叙述。

作为合成具有至少一个可交联甲硅烷基的乙烯基聚合物的方法, 提及的如下:

(A) 在氢化硅烷化催化剂存在下, 使含有可交联甲硅烷基的氢硅烷化合物加成至具有至少一个链烯基的乙烯基聚合物的方法;

(B) 使具有至少一个羟基的乙烯基聚合物与每分子中具有可交联甲硅烷基和能与羟基反应的官能团(如异氰酸基)的化合物反应的方法;

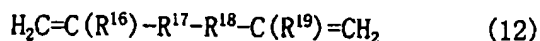
(C) 在自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中, 使每分子中具有可聚合的链烯基和可交联甲硅烷基的化合物发生反应的方法;

(D) 在自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中用含可交联甲硅烷基的链转移剂的方法;

(E) 使具有至少一个高度反应性的碳-卤键的乙烯基聚合物与每个分子中含可交联甲硅烷基和稳定的碳负离子的化合物反应的方法。

用于上述制备方法[A]的具有至少一个链烯基的乙烯基聚合物可通过各种方法制得。合成方法有如下方法, 这些方法不构成对本发明目的的限制。

(A-a) 使在每个分子中具有可聚合的链烯基和可聚合性较差的链烯基的化合物如式(12)所示化合物作为在通过自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中的第二单体。



其中 R^{16} 代表氢原子或甲基; R^{17} 代表 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 或 $o-$ 、 $m-$ 或 $p-$ 亚苯基; R^{18} 代表直接的键或可具有一个或一个以上醚键的 C_{1-20} 二价有机基团; R^{19} 代表氢原子、含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-10 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基。

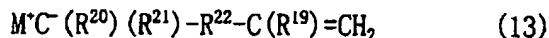
所述每个分子中具有可聚合的链烯基化合物和可聚合性较差的链烯基的化合物参与反应的时间安排无特别限制, 尤其在活性自由基聚合中, 当希望所得交联产物有橡胶样性质时, 该化合物较宜作为第二单体在聚合反应的最后阶段或所使

用的单体反应完成后进行反应。

(A-b)在用活性自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中,使具有至少2个可聚合性较差的链烯基的化合物(如1,5-己二烯、1,7-辛二烯或1,9-癸二烯)在聚合反应的最后阶段或乙烯基单体反应完成后进行反应的方法。

(A-c)包括将具有至少一个高度反应性的碳-卤键的乙烯基聚合物与各种含有链烯基的有机金属化合物之一(例如有机锡化合物,如烯丙基三丁基锡、烯丙基三辛基锡等)反应,将卤素取代的方法。

(A-d)将具有至少一个高度反应性碳-卤键的乙烯基聚合物与具有链烯基的稳定碳负离子反应,将卤素取代的方法,所述碳负离子可以例如通式(13)表示:

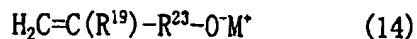


(其中, R^{19} 定义如上; R^{20} 和 R^{21} 各代表能稳定化碳负离子 C^- 的吸电子基团或其中之一代表所述吸电子基团,另一个为氢、含1-10个碳原子的烷基或苯基; R^{22} 代表直接的键或可具有一个或一个以上醚键的含1-10个碳原子二价有机基团; M^+ 代表碱金属离子或季铵离子)。

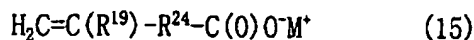
作为 R^{20} 和/或 R^{21} 的吸电子基团,特别优选的为式 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 或 $-CN$ 所示基团。

(A-e)使具有至少一个高度反应性碳-卤键的乙烯基聚合物与金属元素(如锌)或有机金属化合物反应,然后使由此产生的烯醇阴离子与含有链烯基的亲电子化合物(如具有离去基团如卤素或乙酰基的含链烯基化合物、含有链烯基的羰基化合物、含有链烯基的异氰酸酯化合物或含有链烯基的酰卤)进行反应的方法。

(A-f)使具有至少一个高度反应性碳-卤键的乙烯基聚合物与通式(14)或(15)所示的含链烯基的氧负离子或含链烯基的羧酸根阴离子反应,取代卤素的方法。



(其中 R^{19} 和 M^+ 定义如上; R^{23} 代表可含一个或一个以上醚键的含1-20个碳原子的二价有机基团);



(其中 R^{19} 和 M^+ 定义如上; R^{24} 代表直接的键或可含一个或一个以上醚键的有1-20个碳原子的二价有机基团)。

合成上述含至少一个高反应性碳-卤键的乙烯基聚合物的方法包括但不限于上面所述的使用有机卤化物等作为引发剂和过渡金属络合物作为催化剂的原子转移自由基聚合法。

含至少一个链烯基的乙烯基聚合物也可从含至少一个羟基的乙烯基聚合物制得。提及的可实施的方法如下,但这些方法不构成对本发明目的的限制。

(A-g)使具有至少一个羟基的乙烯基聚合物的羟基与诸如甲醇钠的碱反应,然后与含链烯基的卤化物(如烯丙基氯)反应的方法;

(A-h)使这样的羟基与含链烯基的异氰酸酯化合物(如异氰酸烯丙酯)反应的方法;

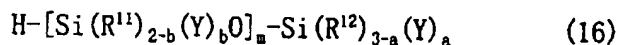
(A-i)在碱(如吡啶)存在下,使这样的羟基与含链烯基的酰卤(如(甲基)丙烯酰氯)反应的方法;

(A-j)在酸催化剂存在下,使这样的羟基与含链烯基的羧酸(如丙烯酸)反应的方法。

在本发明实践中,当链烯基的引入不直接涉及卤素(如方法(A-a)和(A-b)时),以通过活性自由基聚合合成乙烯基聚合物为佳。从易于控制考虑,方法(A-b)为更好。

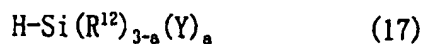
通过具有至少一个高度反应性碳-卤键的乙烯基聚合物中卤素基团的转化引入链烯基时,较佳为使用具有至少一个高度反应性末端碳-卤键的乙烯基聚合物,该聚合物通过使用有机卤化物或卤代磺酰基化合物为引发剂、过渡金属络合物为催化剂的自由基聚合乙烯基单体(原子转移自由基聚合)而得到。考虑到易于控制,更佳的是方法(A-f)。

具有可交联甲硅烷基的氢硅烷无特别限制,但包括如下通式(16)所示化合物。



其中, R^{11} 和 R^{12} 各自代表含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基、含 7-20 个碳原子的芳烷基或由 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ 的三有机基硅氧基(其中 R' 为含 1-20 个碳原子的一价烃基,三个 R' 基可相同或不同),当存在两个或两个以上 R^{11} 和/或 R^{12} 时,它们可相同或不同; Y 代表羟基或可水解的基团,当存在两个或两个以上 Y 基团时,它们可相同或不同; a 代表整数 0、1、2 或 3, b 代表整数 0、1 或 2, m 为整数 0-19,条件为应满足 $a+mb \geq 1$ 的关系。

从易于获得的观点来说,这些氢硅烷化合物中以通式(17)所示含可交联基团化合物为佳。



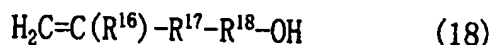
其中, R^{12} 、 Y 和 a 定义如上。

将所述具有可交联甲硅烷基的氢硅烷化合物加成到所述聚合物的链烯基上

时,一般用过渡金属催化剂。过渡金属催化剂包括:单质铂、分散在载体如氧化铝、二氧化硅、碳黑等中/上的固体铂;氯铂酸;氯铂酸和醇、醛或酮的配合物;铂-烯烃配合物和铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物催化剂;及铂化合物之外的化合物,如 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 和 TiCl_4 。

用于方法(B)和方法(A-g)-(A-j)的具有至少一个羟基的所述乙烯基聚合物的合成方法包括但不限于如下方法。

(B-a)在通过自由基聚合合成乙烯基聚合物中,使在每一个分子中具有可聚合链烯基和羟基的化合物(如通式(18)所示化合物)作为第二单体进行反应的方法:



(其中, R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 定义如上)。

所述在每个分子中具有可聚合链烯基和羟基的化合物的反应的时间安排无特别限制,尤其在活性自由基聚合中,在要求橡胶样性能时,较佳为将此化合物作为第二单体在聚合的最后阶段或在主要的乙烯基单体反应完成后进行反应。

(B-b)在通过活性自由基聚合合成乙烯基聚合物中,将诸如 10-十一碳烯醇、5-己烯醇或烯丙醇等链烯基醇化合物在聚合的最后阶段或在主要的单体反应完成后进行反应的方法。

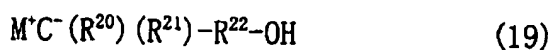
(B-c)如日本公开公报 Hei05/262808 所述乙烯基单体的自由基聚合方法,包括大量使用含羟基的链转移剂,如含羟基的多硫化物的方法。

(B-d)如日本公开公报 Hei06/239912 和日本公开公报 Hei08/283310 所述的乙烯基单体的自由基聚合方法,使用过氧化氢或含羟基的引发剂。

(B-e)包括如日本公开公报 Hei06/116312 所述,乙烯基单体的自由基聚合方法,使用过量醇。

(B-f)如日本公开公报 Hei04/132706 所述方法,包括将含至少一个高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的卤素水解或将其与含羟基化合物反应,在聚合物末端引入羟基。

(B-g)将含至少一个高活性碳-卤键的乙烯基聚合物与含羟基的稳定碳负离子(例如,如下通式(19)所示)反应,以取代卤原子。



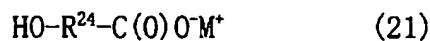
(其中, R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 定义如上)。

(B-h) 使含至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物与金属元素(如锌)或有机金属化合物与反应, 然后使制得的烯醇化物阴离子与醛或酮反应的方法。

(B-i) 使具有至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物与含羟基的氧负离子(如通式(20)所示)或含羟基的羧酸盐阴离子(如通式(21)所示)反应, 以取代卤原子。



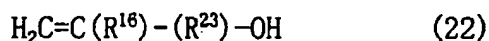
(其中, R^{23} 和 M^+ 定义如上)。



(其中, R^{24} 和 M^+ 定义如上)。

(B-j) 使作为第二单体的在每个分子中具有聚合性较差的链烯基和羟基的化合物在通过自由基聚合合成乙烯基聚合物的终末阶段或在使用的主要单体反应完成后进行反应的方法。

这样的化合物无特别限制, 但可以由通式(22)表示的化合物:



其中, R^{16} 和 R^{23} 定义如上。

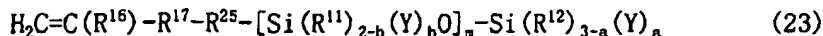
通式 22 表示的化合物无特别限制, 从易于得到考虑, 较好为链烯基醇如 10-十一碳烯醇、5-己烯醇或烯丙醇。

本发明实践中, 如上述方法(B-a) — (B-e) 和 (B-j), 所述羟基的引入不直接涉及卤素时, 宜通过活性自由基聚合来合成乙烯基聚合物。从易于控制考虑, 以方法(B-b)为佳。

通过具有至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物的卤素转化引入羟基时, 较佳为使用有机卤化物或卤代磺酰化合物为引发剂、过渡金属配合物为催化剂的自由基聚合(原子转移自由基聚合)得到的末端具有至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物。从易于控制考虑, 以方法(B-i)为佳。

在每个分子中具有可交联甲硅烷基和能与羟基反应的基团如异氰酸基的化合物, 提及的有: 例如 γ -异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷和 γ -异氰酸基丙基三乙氧基硅烷等。如果需要, 使用本领域公知的任何氨基甲酸形成反应的催化剂。

在方法(C)中使用的在每个分子中具有可聚合链烯基和可交联甲硅烷基的化合物无特别限制, 但包括(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯和(甲基)丙烯酸甲

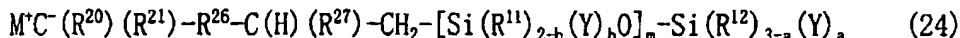


其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 Y 、 a 、 b 和 m 定义如上; R^{25} 表示直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键的有 1-20 个碳原子的二价有机基团。

在每个分子中具有可聚合链烯基和可交联甲硅烷基的化合物的反应时间安排无特别限制, 尤其是活性自由基聚合反应, 并在要求具有橡胶样性质时, 较佳为将此化合物作为第二单体在聚合的终末阶段或在主要的乙烯基单体反应完成后进行反应。

作为链转移剂法(D)中所用的含有可交联甲硅烷基的链转移剂, 提及的有: 如日本公告公报 Hei03/14068 和日本公告公报 Hei04/55444 所揭示的含可交联甲硅烷基的硫醇化合物和具有可交联甲硅烷基的氢硅烷化合物。

合成在方法(E)中使用的具有至少一个高反应性碳-卤键的乙烯基聚合物方法包括但不限于原子转移自由基聚合方法, 该方法使用有机卤化物等作为引发剂, 过渡金属络合物作为催化剂。在每个分子中具有可聚合链烯基和稳定的碳负离子的化合物, 提及的有通式(24)表示的化合物



其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 Y 、 a 、 b 和 m 分别定义如上; R^{26} 代表直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键的 1-10 个碳原子的二价有机基团; R^{27} 代表氢原子、含 1-10 个碳原子的烷基、含 6-10 个碳原子的芳基或含 7-10 个碳原子的芳烷基。

R^{20} 和 R^{21} 的吸电子基团, 最佳为 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 或 $-\text{CN}$ 。

环氧基团

本发明实践中, 所述的具有末端反应性官能团的乙烯基聚合物可用例如包含如下步骤的方法进行制备, 但它们不构成对本发明的限制:

- (1) 通过活性自由基聚合, 聚合乙烯基单体, 制得乙烯基聚合物;
- (2) 将此聚合物与具有反应性官能团和烯键式不饱和基的化合物反应。

另一种方法包括在原子转移自由基聚合的最后阶段将丙烯醇进行反应, 然后利用羟基和卤素基团进行环氧环的形成。

氨基

制备在主链的至少一端具有氨基的乙烯基聚合物的方法包括如下步骤:

- (1) 制备在主链的至少一端具有卤素基团的乙烯基聚合物;

(2) 使用含氨基的化合物, 将末端卤素转变为含氨基的取代基。

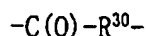
含氨基的取代基无特别限制, 但可以是例如通式(25)所示基团:



其中 R^{28} 代表可含有一个或一个以上醚键或酯键的有 1-20 个碳原子的二价有机基团; R^{14} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团且两个 R^{12} 基团可以相同或不同, 或可在各自的另一端互相连接形成环状结构。

上面通式(25)中, R^{28} 是可含有一个或多个酯键的含 1-20 个碳原子的二价基团, 包括含 1-20 个碳原子的亚烷基、含 6-20 个碳原子的亚芳基或含 7-20 个碳原子的亚芳烷基, 较佳为 $-C_6H_4-R^{29}-$ 的式所示基团:

(其中 C_6H_4 代表亚苯基; R^{29} 代表直接的键或含 1-14 个碳原子且任选地含一个或一个以上醚键或酯键的二价有机基团)或下式所示基团:



(R^{30} 代表直接的键或含 1-19 个碳原子且任选地含一个或一个以上醚键或酯键的二价有机基团)。

通过转化乙烯基聚合物末端卤素可将氨基引入乙烯基聚合物的末端。该取代方法无特别限制, 但从易于控制反应的观点出发, 较佳为采用以含氨基化合物作为亲核试剂的亲核取代反应。作为这种亲核试剂, 可提到的有同时具有羟基和氨基的化合物, 例如, 如下通式(26)所示化合物



(其中 R^{28} 代表可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的有 1-20 个碳原子的二价有机基团; R^{14} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团且两个 R^{14} 基团可以相同或不同, 或可在各自的另一端互相连接形成环状结构)。

在上述通式(26)中, R^{28} 为可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的有 1-20 个碳原子的二价有机基团, 例如, 含 1-20 个碳原子的亚烷基、含 6-20 个碳原子的亚芳基或含 7-20 个碳原子的亚芳烷基。在这些同时具有羟基和氨基的化合物中较佳的是, 上面通式中 R^{28} 为由 $-C_6H_4-R^{29}-$ 表示的氨基酚化合物(其中 C_6H_4 代表亚苯基; R^{29} 代表直接的键或任选地含一个或一个以上醚键或酯键的含 1-14 个碳原子的二价有机基团)和上式中 R^{28} 为 $-C(O)-R^{30}-$ 所示氨基酸化合物(其中, R^{30} 代表直接的键或任选地含一个或一个以上醚键或酯键的有 1-19 个碳原子的二价有机基团)。

具体的这些化合物可提到乙醇胺; o, m, p-氨基苯酚; o, m, p- $NH_2-C_6H_4-CO_2H$;

甘氨酸、丙氨酸和氨基丁酸。

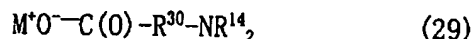
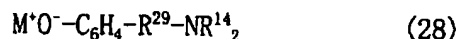
同时具有氨基和氧负离子的化合物可用作亲核试剂。这样的化合物无特别限制，但包括如下通式(27)所示化合物：



(其中 R^{28} 代表可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的有 1-20 个碳原子的二价有机基团； R^{14} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团且两个 R^{14} 基团可以相同或不同，或可在各自的另一端互相连接形成环状结构； M^+ 代表碱金属离子或季铵离子)。

在上述通式(27)中， M^+ 代表氧负离子的相反阳离子，是碱金属离子或季铵离子。上述碱金属离子包括锂离子、钠离子或钾离子等。优选钠离子或钾离子。上述季铵离子有四甲基铵离子、四乙基铵离子、三甲基苄基铵离子、三甲基十二烷基铵离子、四丁基铵离子和二甲基哌啶鎓离子等。

上述同时具有氨基和氧负离子的化合物中，从易于控制取代反应，易于得到的角度来看以通式(28)所示氨基酚的盐和通式(29)所示氨基酸的盐为佳。



(其中 C_6H_4 代表亚苯基； R^{29} 代表直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的有 1-14 个碳原子的二价有机基团； R^{30} 代表直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的有 1-19 个碳原子的二价有机基团； R^{14} 代表氢原子或有 1-20 个碳原子的一价有机基团且两个 R^{14} 基团可以相同或不同，或可在各自另一端互相连接形成环状结构； M^+ 定义如上)。

通式(27)、(28)或(29)所示的含氧负离子化合物可各自通过通式(26)所示化合物与碱化合物反应而得到。

作为碱化合物，可选择采用各种化合物。例如，甲醇钠、甲醇钾、甲醇锂、乙醇钠、乙醇钾、乙醇锂、叔丁醇钠、叔丁醇钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾、氢化钠、氢化钾、甲基锂、乙基锂、正丁基锂、叔丁基锂、二异丙基氮化锂和六甲基二硅氮化锂等。所述碱的用量无特别限制，但根据所述前体，可以是 0.5-5 当量，较佳为 0.8-1.2 当量。

上述前体与碱化合物的反应中所用的溶剂可提到烃类溶剂，如苯和甲苯；醚类溶剂，如乙醚和四氢呋喃；卤代烃类溶剂，如二氯甲烷和氯仿；酮类溶剂，如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；醇类溶剂，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、

正丁醇和叔丁醇；腈类溶剂，如乙腈、丙腈和苄腈；酯类溶剂，如乙酸乙酯和乙酸丁酯；碳酸酯溶剂，如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯；酰胺类溶剂，如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；亚砷类溶剂，如二甲亚砷；等等。这些溶剂可单独使用或两种或两种以上混合使用。

含氧负离子的化合物(其中 M^+ 为季铵离子)可通过制备其中 M^+ 为碱金属离子的相应化合物并将此化合物与季铵卤化物反应而得到。作为季铵卤化物的例子，可提到的有卤化四甲基铵、卤化四乙基铵、卤化三甲基苄基铵、卤化三甲基十二烷基铵和卤化四丁基铵。

在取代聚合物末端卤素的反应中可使用各种溶剂。作为例子，可提到的有烃类溶剂，如苯和甲苯；醚类溶剂，如乙醚和四氢呋喃；卤代烃类溶剂，如二氯甲烷和氯仿；酮类溶剂，如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；醇类溶剂，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇；腈类溶剂，如乙腈、丙腈和苄腈；酯类溶剂，如乙酸乙酯和乙酸丁酯；碳酸酯溶剂，如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯；酰胺类溶剂，如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；亚砷类溶剂，如二甲亚砷。这些溶剂可单独使用或两种或两种以上合用。

反应可在 0-150°C 范围内进行。含氨基化合物的用量无特别限制，但相对于聚合物的末端卤素而言，可以是 1-5 当量，较佳为 1-1.2 当量。

为了加速亲核取代反应，可在反应混合物中加入碱化合物。这样的碱化合物不但包括前面已提到的化合物，而且包括烷基胺类，如三甲胺、三乙胺、三丁胺等；多胺，如四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺等；吡啶化合物，如吡啶和甲基吡啶，等等。

当用于亲核取代反应的含氨基化合物的氨基可影响亲核取代反应时，氨基最好用适当的取代基保护起来。取代基包括苄氧基羰基、叔丁氧基羰基和 9-苄基甲氧基羰基。

还可以提到的一个方法包括将乙烯基聚合物的卤素末端与叠氮化物阴离子反应，然后将其用例如 LAH 还原。

含可聚合的碳-碳双键的基团

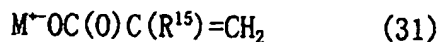
在本发明乙烯基聚合物(II)中引入包含可聚合的碳-碳双键的基团的方法包括(但不限于)如下方法。

(i) 用具有可自由基聚合的碳-碳双键的化合物取代乙烯基聚合物的卤素基团。具体例子有将如下通式(30)所示乙烯基聚合物与如下通式(31)所示化合物反

应:



(其中 R^{31} 和 R^{32} 各代表结合于乙烯基单体的烯键式不饱和基团上的基团; X 代表氯、溴或碘原子)。



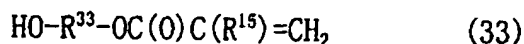
(其中, R^{15} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团; M^+ 代表碱金属离子或季铵离子)。

(ii) 将含羟基乙烯基聚合物与如下通式 (32) 所示化合物反应:



(其中, R^{15} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团; X 代表氯或溴原子或羟基)。

(iii) 将含羟基的乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应, 然后使残余的异氰酸基团与如下通式 (33) 所示化合物反应:



(其中, R^{15} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团; R^{33} 代表含 2-20 个碳原子的二价有机基团)。

下面, 详细描述这些方法。

现将上述方法 (i) 详述如下。

(i) 将具有如下通式 (30) 所示末端结构的乙烯基聚合物与如下通式 (31) 所示化合物反应:



(其中 R^{31} 和 R^{32} 各代表结合于乙烯基单体的烯键式不饱和基团上的基团; X 代表氯、溴或碘原子),



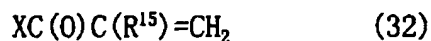
(其中, R^{15} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团; M^+ 代表碱金属离子或季铵离子)。

具有通式 (30) 所示末端结构的乙烯基聚合物可通过用上述有机卤化物或卤代磺酰化合物作为引发剂、过渡金属配合物作为催化剂聚合乙烯基单体的方法, 或使用卤化合物作为链转移剂的聚合乙烯基单体的方法加以制备, 较佳为前一种方法。

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n 代表 2-19 的整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等, 较佳为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ 。 M^+ 代表氧负离子的相反阳离子, 具体是碱金属离子如锂离子、钠离子和钾离子和季铵离子。作为季铵离子, 可提到的有四甲基铵离子、四乙基铵离子、四苄基季铵离子、三甲基十二烷基季铵离子、四丁基铵离子和二甲基哌啶鎓离子等。较佳为钠离子或钾离子。相对于通式 (30) 所示卤素基团, 通式 (31) 所示氧负离子的用量较佳为 1-5 当量, 更佳为 1.0-1.2 当量。进行此反应所用的溶剂无特别限制, 但由于反应是亲核取代反应, 因而较佳为极性溶剂。因此可使用的有四氢呋喃、二噁烷、乙醚、丙酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲替磷酰三胺、乙腈等。反应温度无特别限制, 但反应一般在 $0-150^\circ\text{C}$ 进行, 较佳为在室温至 100°C 进行, 以保留可聚合的端基。

现将上述方法 (ii) 详述如下。

(ii) 将含羟基乙烯基聚合物与如下通式 (32) 所示化合物反应:

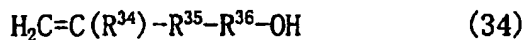


(其中, R^{15} 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团; X 代表氯或溴原子或羟基)。

通式 (32) 所示化合物无特别限制。作为 R^{15} 的具体例子, 可提到的有 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n 代表 2-19 的整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等, 较佳为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ 。

具有羟基的乙烯基聚合物(较佳为在其末端)可用上述利用有机卤化物或卤代磺酰化合物作为引发剂、过渡金属配合物作为催化剂聚合乙烯基单体的方法, 或上述利用含羟基化合物作为链转移剂的聚合乙烯基单体的方法加以制备, 较佳为前一种方法。可用于制备含羟基乙烯基聚合物的具体方法包括但不限于如下方法:

(a) 将以下通式 (34) 所示同时具有可聚合的链烯基和羟基的化合物作为活性自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中的第二单体进行反应:

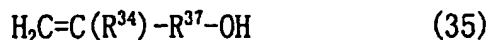


(其中, R^{34} 代表含 1-20 个碳原子的有机基团, 较佳为氢原子或甲基, 可相同或不同; R^{35} 代表 $-\text{C(O)O-}$ (酯基) 或 $o-$, $m-$ 或 $p-$ 亚苯基; R^{36} 代表直接的键或可任选地含一个或一个以上醚键的含 1-20 个碳原子的二价有机基团; 当 R^{35} 代表酯基时化合物为 (甲基) 丙烯酸酯化合物, 当 R^{35} 代表亚苯基时化合物为苯乙烯化合物)。

使该同时具有可聚合的链烯基和羟基的化合物进行反应的时间安排无特别限制, 希望表现橡胶样性质时, 每分子中同时含可聚合的链烯基和羟基的化合物进行反应的安排是, 较佳在聚合反应的最后阶段或主要的单体的反应完成后, 将此

(b)在用活性自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中的聚合反应最后阶段或主要的单体的反应完成后,将同时具有难聚合的链烯基和羟基的化合物作为第二单体进行反应。

这样的化合物无特别限制,但包括通式(35)所示化合物:

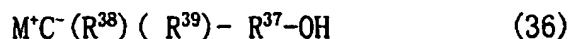


(其中, R^{34} 定义如上, R^{37} 代表可任选地含一个或一个以上醚键的有 1-20 个碳原子的二价有机基团。)

上述通式(35)所示化合物无特别限制,但从易于得到角度来看,以诸如 10-十一碳烯醇、5-己烯醇和烯丙醇为佳。

(c)日本公开公报 Hei04/132706 所公开的方法,包括将具有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物的卤素水解或使卤素与含羟基化合物反应而引入末端羟基。

(d)将通过原子转移自由基聚合反应得到的通式(30)所示的具有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物与诸如通式(36)所示含羟基的稳定碳负离子反应,从而取代卤素:



其中 R^{37} 定义如上; R^{38} 和 R^{39} 各代表能稳定碳负离子的吸电子基团,或其中之一代表该吸电子基团,另一个代表氢原子、含 1-10 个碳原子的烷基或苯基。作为 R^{38} 和 R^{39} 吸电子基团,可提到的有 $-\text{CO}_2\text{R}$ (酯基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (酮基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (酰胺基)、 $-\text{COSR}$ (硫酯基)、 $-\text{CN}$ (腈基)和 $-\text{NO}_2$ (硝基)等。取代基 R 是含 1-20 个碳原子的烷基、6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基,较佳为含 1-10 个碳原子的烷基或苯基。特别好的是 R^{38} 和 R^{39} 为 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 和 $-\text{CN}$ 。

(e)将通过原子转移自由基聚合反应得到的通式(30)所示的具有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物与金属元素(如锌)或有机金属化合物反应,然后将所得的烯醇化物阴离子与醛或酮反应。

(f)将具有至少一个末端卤原子(较佳为通式(30)所示卤素基团)的乙烯基聚合物与如下通式(37)所示含羟基的氧负离子或通式(38)所示含羟基的羧酸根阴离子等反应,从而以含羟基基团取代卤素:



其中 R^{37} 和 M^+ 定义如上;

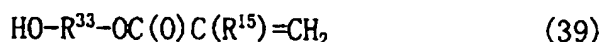


在本发明的实践中，在引入羟基不直接涉及卤素时，如方法(a)和(b)，从易于控制角度，以方法(b)为较佳。

在通过具有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物的卤素转化引入羟基的情况下，如方法(c) - (f)，从易于控制角度，以方法(f)为较佳。

现在描述方法(iii)。

(iii)将含羟基的乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应，然后使残余的异氰酸基与通式(39)所示的化合物反应



(其中， R^{15} 代表氢原子或含1-20个碳原子的有机基团； R^{33} 代表含2-20个碳原子的二价有机基团)。

通式(39)所示化合物无特别限制。作为 R^{15} 的具体例子，可提到的有 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n 代表2-19的整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等，较佳为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ 。具体化合物可提到甲基丙烯酸2-羟基丙酯。

含末端羟基的乙烯基聚合物如上所述。

二异氰酸酯化合物无特别限制，可以是本领域所知的任何异氰酸酯，如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、*m*-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、氢化的二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化的甲苯二异氰酸酯、氢化的亚二甲苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。它们可以单独使用或两种或两种以上合用。这些异氰酸酯也可以封端的异氰酸酯形式使用。

为更好利用优良的耐天候性，优选使用无芳环的二异氰酸酯化合物，如己二异氰酸酯和氢化的二苯基甲烷二异氰酸酯。

《相容剂(III)》

本发明使用的相容剂，即组份(III)可加入混合物中使聚醚聚合物(I)与乙烯基聚合物(II)相容，它是通过使多种乙烯基单体共聚制得的共聚物。

本发明优选的相容剂(III)是乙烯基共聚物，其通过使至少一种用于聚合成乙烯基聚合物(II)的单体与另外一种乙烯基单体共聚得到。这样的乙烯基共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。

用于聚合成乙烯基聚合物(II)的乙烯基单体并没有具体的限定，但是可包括上面提到的单体。例如，当乙烯基聚合物为(甲基)丙烯酸聚合物时，优选为

烯酸酯单体。

另一方面，另一种乙烯基单体并没有具体的限定，但是可包括除用于聚合成乙烯基聚合物（II）的单体以外的乙烯基单体以及具有聚醚结构的乙烯基单体。具体地，优选为具有聚醚结构的乙烯基单体。

上述聚醚结构并没有具体的限定，但优选包括与聚醚聚合物（I）中同样的重复单元，以提高与聚醚聚合物（I）之间的相容性。例如，当聚醚聚合物（I）的主链本质上是聚环氧丙烷时，上述聚醚结构宜本质上是聚环氧丙烷。每个聚醚结构中的氧化烯烃单元的数目取决于每个分子中聚醚结构的平均数量可有很大变化，但是从易于合成的观点出发，通常为2—20，优选为2—10。此外，聚醚结构的末端可以是羟基本身或者使用低级烷基封端。从相容性的观点出发，优选为使用低级烷基封端的基团。

具有聚醚结构的乙烯基单体并没有具体的限定，但是可包括多种类型，其与构成乙烯基聚合物（II）的单体相同。例如，当乙烯基聚合物（II）是（甲基）丙烯酸聚合物时，则优选为具有聚醚结构的（甲基）丙烯酸单体。优选的具有聚醚结构的（甲基）丙烯酸单体为在其酯部分具有聚醚结构的（甲基）丙烯酸酯。更优选的为在其酯部分具有聚醚结构的丙烯酸酯。例如，可提及丙烯酸—环氧乙烷加成物、丙烯酸—环氧丙烷加成物等。

在相容剂（III）中，与用于聚合成乙烯基聚合物（II）的单体相同的乙烯基单体和具有聚醚结构的乙烯基单体之比取决于聚醚聚合物（I）和乙烯基聚合物（II）和/或聚醚结构之间的混合比可有很大的变化。通常，每个单体优选的含量为1—99%，更优选为5—95%（按构成相容剂（III）的单体的摩尔总数计）。在相容剂（III）中，与用于聚合成乙烯基聚合物（II）的单体相同的乙烯基单体和具有聚醚结构的乙烯基单体的摩尔比例并没有具体的限定，但是通常为1:100—100:1，优选为1:20—20:1，更优选为1:10—10:1。当聚醚聚合物（I）的含量高时，宜提高具有聚醚结构的乙烯基单体的摩尔比例。

本发明相容剂（III）的数均分子量并没有具体的限定，但是优选为500—50000，更优选为1000—10000（由凝胶渗透色谱测定）。如果分子量较低，就不能发挥相容剂的作用。当分子量过高时，粘度就会变大，从而可能提高加工的难度。

合成本发明相容剂（III）的方法并没有具体的限定，但是可使用自由基聚合或受控的自由基聚合。从得到的可固化组合物的各种特性看，优选选择受控的

《相容剂(IV)》

本发明使用的相容剂组分(IV)可加入混合物使聚醚聚合物(I)与乙烯基聚合物(II)相容,它包括至少一种这样的化合物,所述化合物选自非聚合有机化合物、通过使乙烯基单体以外的单体聚合得到的聚合物和通过使单种乙烯基单体聚合得到的聚合物。

非聚合有机化合物并没有具体的限定,但是包括邻苯二甲酸酯(如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)和邻苯二甲酸丁酯苯酯)、非芳香族二盐基酸酯(如己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯和琥珀酸异癸酯)、脂肪族酯(如油酸丁酯和乙酰基蓖麻油酸甲酯)、多烷二醇酯(如二乙二醇二安息香酸酯、三乙二醇二安息香酸酯和季戊四醇酯)、磷酸酯(如磷酸三(邻甲苯酚)酯和磷酸三丁酯)和偏苯三酸酯。

通过使乙烯基单体以外的单体聚合得到的聚合物并没有具体的限定,但是可包括氯化石蜡、烃油(如烷基联苯和部分氢化的三联苯)、加工油、聚醚多羟基化合物(如聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基二醇,羟基转化成酯基或醚基的这些聚醚多羟基化合物的衍生物及类似的聚醚)、环氧增塑剂(如环氧化豆油和环氧硬脂酸苯甲酯)和从二盐基酸(如癸二酸、己二酸、壬二酸和苯二酸)与二羟基醇(如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇和二丙二醇)得到的聚酯增塑剂。

通过使单种乙烯基单体聚合得到的聚合物并没有具体的限定,但是可包括聚苯乙烯类聚合物(如聚苯乙烯和聚- α -甲基苯乙烯)、聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、聚氯丁二烯、丙烯酸增塑剂及类似的通过各种方法使乙烯基单体聚合得到的乙烯基聚合物。

上述丙烯酸增塑剂并没有具体的限定,但是可包括通过溶液聚合得到的常规聚合物和非溶剂型丙烯酸聚合物。后面的丙烯酸增塑剂更适合本发明的目的,因为它们是通过高温连续聚合反应技术(美国专利 4414370,日本公开公报 Sho59/6207,日本专利公告公报 Hei05/58005,日本公开公报 Hei01/313522,美国专利 5010166)制备的,没有使用任何溶剂或者链转移剂。它们的例子并没有具体的限定,但是可包括UP系列产品(Toagosei Co., Ltd)(参见 Kogyo Zairyo (Magazine for Engineering Materials), October 1999 出版)。

当通过使单种乙烯基单体聚合得到的聚合物用作相容剂时,它们的分子量并没有具体的限定,但是从相容性的观点出发,优选不超过 3000。它们的主链也没

相容剂(IV)的含量优选为1-200份重量,更优选为5-150份重量,最优选为10-100份重量(按聚醚聚合物(I)和乙烯基聚合物(II)的总量为100份总量计)。

《可固化组合物》

本发明的可固化组合物中;根据可固化官能团的种类,可能需要固化催化剂和/或固化剂,或不需要固化催化剂和/或固化剂。按照要求的物理性能,可在其中添加各种组合添加剂或成分。

〈固化催化剂、固化剂〉

在可交联甲硅烷基的情况下

含可交联甲硅烷基的聚合物在有或无本领域已知的缩合催化剂存在下,形成硅氧烷键而交联和固化。固化产物的性质,按照聚合物的分子量和主链骨架结构可在从橡胶样到树脂样宽范围内。

作为这样的缩合催化剂例子,提到的有:四价锡化合物,如二月桂酸二丁基锡、邻苯二甲酸二丁基锡、二乙酰基丙酮化(bisacetylacetonate)二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二乙基己酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二(马来酸甲酯)二丁基锡、二(马来酸乙酯)二丁基锡、二(马来酸丁酯)二丁基锡、二(马来酸异辛酯)二丁基锡、二(马来酸十三烷酯)二丁基锡、二(马来酸苄酯)二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二硬脂酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、二(马来酸乙酯)二辛基锡、二(马来酸异辛酯)二辛基锡、二甲醇二丁基锡、二壬基苯酚二丁基锡和氧化二丁烯基锡;二价锡化合物如辛酸亚锡、环烷酸亚锡和硬脂酸亚锡;钛酸酯,如钛酸四丁酯和钛酸四丙酯;有机铝化合物,如三(乙酰丙酮)化铝、三(乙酰乙酸乙酯)化铝和乙酰乙酸乙酯二异丙氧基铝;螯合化合物,如四乙酰基丙酮化锆和四乙酰基丙酮化钛;辛酸铅;胺化合物,如丁胺、辛胺、月桂胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、油胺、环己胺、苄胺、二乙基氨基丙胺、二甲苯基二胺、三亚乙基二胺、胍、二苯基胍、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、吗啉、N-甲基吗啉、2-乙基-4-甲基咪唑和1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7(DBU),或这些胺化合物与羧酸的盐;胺化合物-有机锡化合物的反应产物和混合物,例如月桂基胺-辛酸亚锡反应产物或混合物;从过量多胺和多元酸得到的低分子量聚酰胺树脂;过量多胺和环氧化合物的反应产物;含氨基的硅烷偶联剂,如 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷和N-(β -氨基乙基)-氨基丙基甲

基二甲氧基硅烷；硅烷醇缩合催化剂、还有其他如酸性催化剂和碱性催化剂的硅烷醇缩合催化剂。

这些催化剂可单独使用或两种或两种以上合用。相对于 100 重量份具有至少一个可交联甲硅烷基的乙烯基聚合物(II)，缩合催化剂的添加量较佳为约 0.1-20 重量份，更佳为 1-10 重量份。当硅烷醇缩合催化剂的添加量低于上述范围时，固化速度可能降低，在有些情况下固化反应不能进行完全。相反，当硅烷醇缩合催化剂的配方量超过上述范围时，固化步骤中可能局部发热和/或发泡，难以获得优良的固化产物。此外，组合物的储存寿命大大缩短，而从施工性能的角度看，这是不利的。

为了进一步增强缩合催化剂在本发明可固化组合物中的活性，在本发明可固化组合物中，可加入如下通式(40)所示无硅烷醇基团的硅化合物。



(其中 R^{49} 和 R^{50} 各自独立地代表含 1-20 个碳原子的取代或未取代的烃基；a 代表 0、1、2 或 3)。

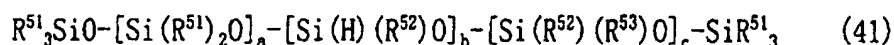
上述硅化合物无特别限制，但较佳为 R^{49} 为含 6-20 个碳原子的芳基的通式(40)所示化合物，例如较好是苯基三甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基二甲基甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷或三苯基甲氧基硅烷，因为这些化合物加速组合物固化反应的作用明显。尤其是以二苯基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷的成本低且易得，因此为最佳。

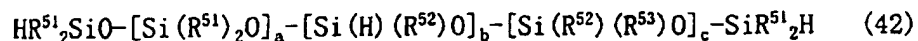
以 100 重量份所述具有可交联甲硅烷基的乙烯基聚合物(I)为基准，所述硅化合物的加入量较佳约为 0.01-20 重量份，更佳为 0.1-10 重量份。所述硅化合物的加入量低于上述范围时，在某些情况下对固化反应的加速作用会下降。另一方面，硅化合物的加入量超过上述范围时，固化产物的硬度和拉伸强度有降低的倾向。

在链烯基的情况下

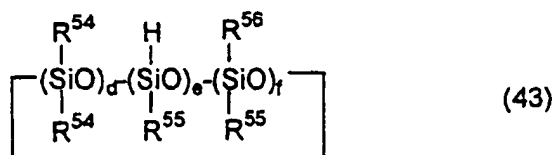
对于经链烯基的交联时，较佳(并非必需)通过用含氢甲硅烷基的化合物作为固化剂并合用氢硅烷化催化剂的氢化硅烷化反应方式来进行交联反应。

含氢甲硅烷基的化合物无特别限制，只要是能通过交联反应使含链烯基聚合物固化的氢甲硅烷基化合物即可。例如，可使用通式(41)或(42)所示线性聚硅氧烷：



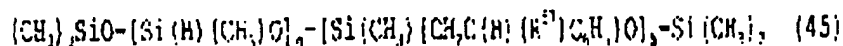
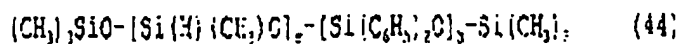


(上述结构式中, R^{51} 和 R^{52} 各代表含 1-6 个碳原子的烷基或苯基; R^{53} 代表含 1-10 个碳原子的烷基或芳烷基; a 、 b 和 c 各代表满足 $0 \leq a \leq 100$; $2 \leq b \leq 100$; $0 \leq c \leq 100$ 的整数), 及通式 (43) 所示环状硅氧烷

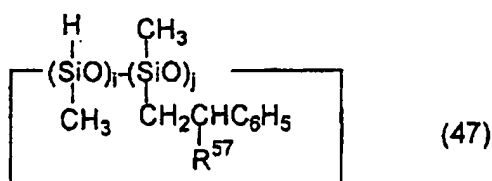
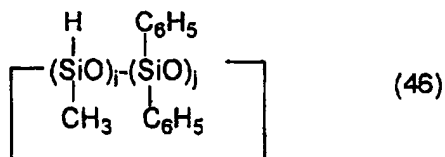


(其中, R^{54} 和 R^{55} 各代表含 1-6 个碳原子的烷基或苯基; R^{56} 代表含 1-10 个碳原子的烷基或芳烷基; d 、 e 和 f 各代表满足下面关系: $0 \leq d \leq 8$; $2 \leq e \leq 10$; $0 \leq f \leq 8$ 的整数; 条件是满足 $3 \leq d+e+f \leq 10$ 的关系) 以及类似的化合物。

这些化合物可单独使用或两种或两种以上合用。这些硅氧烷中, 从与(甲基)丙烯酸聚合物适配的角度来看, 较佳的化合物为如下通式 (44) 或 (45) 所示含苯基线性硅氧烷和通式 (46) 或 (47) 所示环状硅氧烷:



(上述结构式中, R^{57} 代表氢原子或甲基; g 和 h 各代表满足下面关系: $2 \leq g \leq 100$; $0 \leq h \leq 100$ 的整数; C_6H_5 代表苯基)

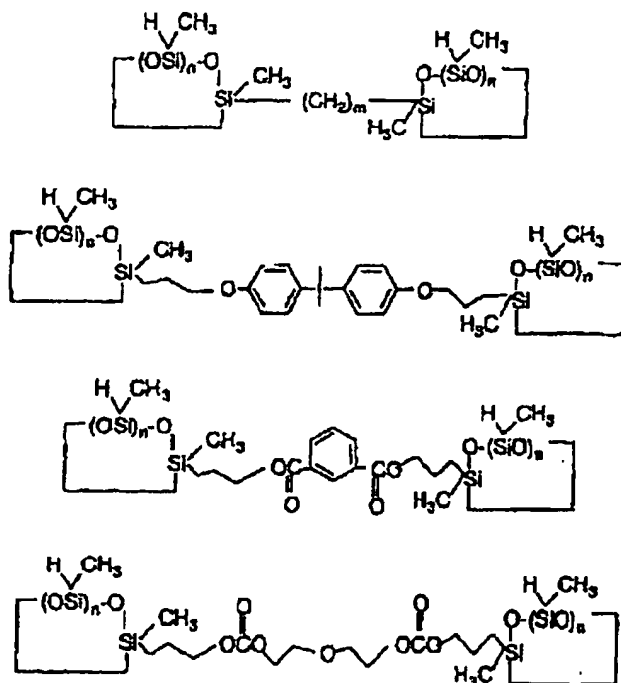


(上述结构式中, R^{57} 代表氢原子或甲基; i 和 j 各满足下面关系: $2 \leq i \leq 10$; $0 \leq j \leq 8$ 的整数; 条件为 $3 \leq i+j \leq 10$; C_6H_5 代表苯基)。

也可用作含氢甲硅烷基的化合物是从通式 (41) - (47) 之任一所示含氢甲硅烷

基化合物与每分子含两个或两个以上链烯基的低分子量化合物的加成反应制得的化合物, 反应的方式为反应后部分氢甲硅烷基官能团保留下来。所述含两个或两个以上链烯基的化合物可使用各种化合物。例如, 可提到烃类化合物, 如 1, 4-戊二烯、1, 5-己二烯、1, 6-庚二烯、1, 7-辛二烯、1, 8-壬二烯、1, 9-癸二烯等; 醚类化合物, 如 0, 0'-二烯丙基双酚 A、3, 3'-二烯丙基双酚 A 等; 酯类化合物, 如邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、苯三酸三烯丙酯、苯四酸四烯丙酯等; 及碳酸酯化合物, 如碳酸二甘醇二烯丙基酯, 等等。

在氢化硅烷化催化剂存在下, 将所述含链烯基化合物缓缓滴加到过量的由通式(41) - (47)中任一所示含氢甲硅烷基化合物中, 可获得上述化合物。从起始化合物的易得到、过量硅氧烷易除去和与(I)组分聚合物适配的观点出发, 特别优选的如下化合物。



(n 代表 2-4 的整数; m 代表 5-10 的整数)。

聚合物和固化剂可以任意比例混合, 但从固化性的观点出发, 链烯基与氢甲硅烷基的摩尔比较佳为 5-0.2, 更佳为 2.5-0.4。若摩尔比超过 5, 则固化不充分, 仅仅得到表面发粘的低强度固化产物。若摩尔比小于 0.2, 固化后很多活性氢甲硅烷基残留在固化产物中, 引起裂痕和空隙, 不能提供均匀强度的固化产物。

聚合物和固化剂混合和加热时, 固化反应进行, 为了加速此反应, 可加入氢化硅烷化催化剂。这样用的氢化硅烷化催化剂无特别限制, 但包括自由基引发剂(如

有机过氧化物或偶氮化合物)和过渡金属催化剂。

自由基引发剂无特别限制,但包括二烷基过氧化物,如过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基和 α, α' -二(叔丁基过氧)异丙基苯;二酰基过氧化物,如过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化间氯苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰和过氧化月桂酰;过酸酯,如过苯甲酸叔丁酯;过氧二碳酸酯,如过氧二碳酸二异丙酯和过氧二碳酸二-2-乙基己酯;过氧缩酮类,如1,1-二(叔丁基过氧)环己烷和1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷等。

过渡金属催化剂无特别限制,但包括元素铂,分散在诸如氧化铝、二氧化硅和炭黑载体中/上的固体铂,氯铂酸,氯铂酸和醇、醛、酮等的复合物、铂-烯烃复合物、铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷的复合物。作为铂化合物之外的催化剂,可提到 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等。这些催化剂可单独使用或两种或两种以上合用。催化剂的用量无特别限制,但建议每摩尔乙烯基聚合物(II)催化剂的量在 10^{-1} — 10^{-8} 摩尔范围内,较好为在 10^{-3} — 10^{-6} 摩尔范围。少于 10^{-8} 摩尔时,可能固化程度不足。由于此氢化硅烷化催化剂价格昂贵,建议此催化剂的用量不超过 10^{-1} 摩尔。

固化温度无特别限制,但一般在 0°C — 200°C ,较佳为 30°C — 150°C ,更佳为 80°C — 150°C 。

在羟基的情况下

用能与羟基官能团反应的具有两个或两个以上官能团的化合物作为固化剂,可均匀地固化本发明含羟基聚合物。固化剂具体例子有:每个分子中具有两个或两个以上异氰酸基的多异氰酸酯,氨基塑料树脂如羟甲基化的蜜胺及其烷基醚化衍生物或其低缩合产物,多元羧酸及其卤化衍生物。用这些固化剂制备固化产物时,可使用各自适合的固化催化剂。

在氨基的情况下

用能与氨基官能团反应的具有两个或两个以上官能团的化合物作为固化剂,可均匀地固化本发明含氨基聚合物。固化剂的例子可提到分子中具有两个或两个以上异氰酸基的多异氰酸酯,氨基塑料树脂如羟甲基化蜜胺及其烷基醚化衍生物或其低缩合产物,多元羧酸及其卤化衍生物。用这些固化剂制备固化产物时,

在环氧基的情况下

用于本发明含环氧基聚合物的固化剂无特别限制，可使用的例如有：脂族胺类、脂环族胺类、芳族胺类；酸酐；聚酰胺；咪唑类；氨基酰亚胺类；脲；蜜胺及其衍生物；聚胺盐；酚醛树脂；聚硫醇，聚硫化物；及光或UV固化剂，如芳族重氮盐、二烯丙基碘鎓盐、三烯丙基铈鎓盐、三烯丙基硒盐，等等。

在可聚合碳—碳双键的情况下

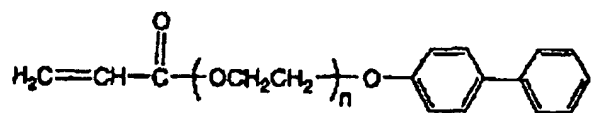
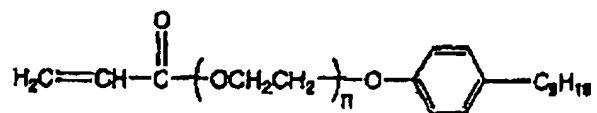
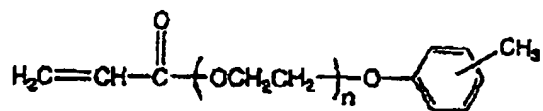
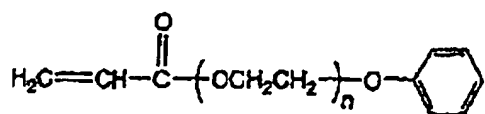
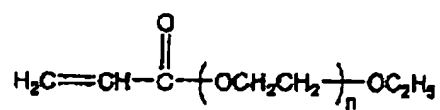
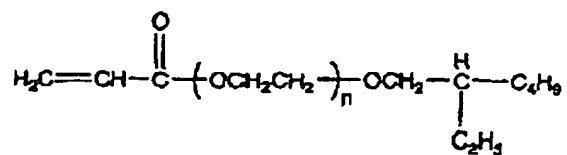
具有可聚合碳—碳双键的聚合物可通过将所述可聚合碳—碳双键聚合而交联。

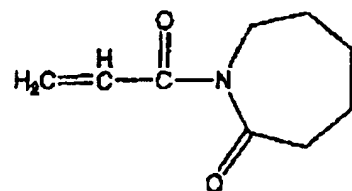
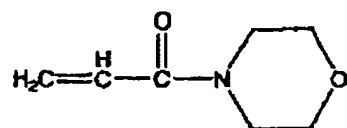
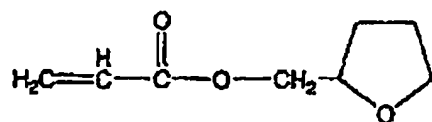
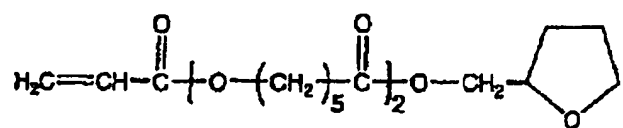
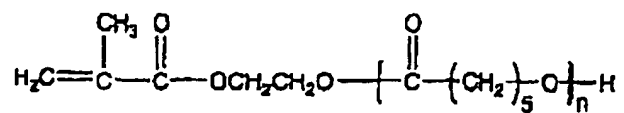
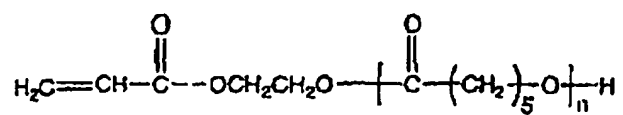
交联方法包括活化成射线和热固化进行固化。在活化成射线可固化组合物中，光聚合引发剂较佳为光自由基引发剂或光负离子(photoanion)引发剂。热可固化组合物中，热聚合引发剂较佳为选自偶氮引发剂、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂。

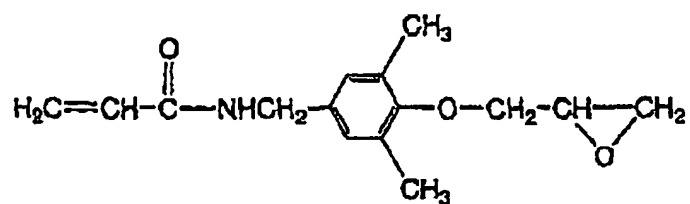
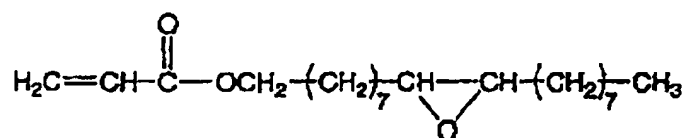
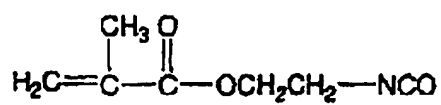
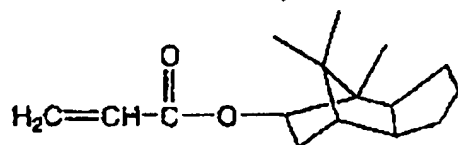
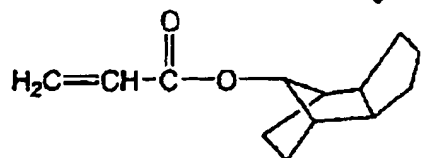
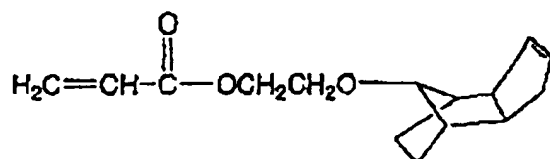
现在对这些交联反应作详细描述。

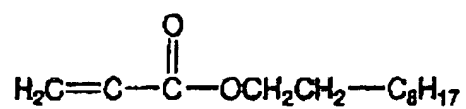
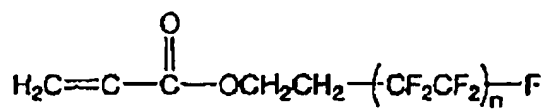
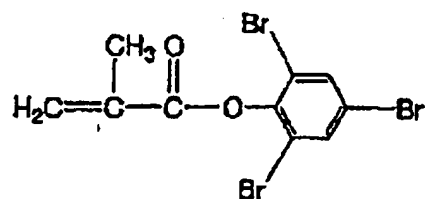
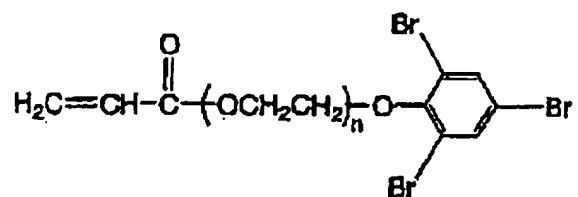
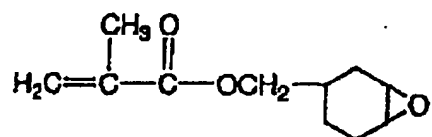
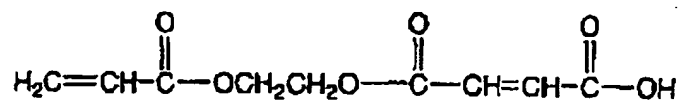
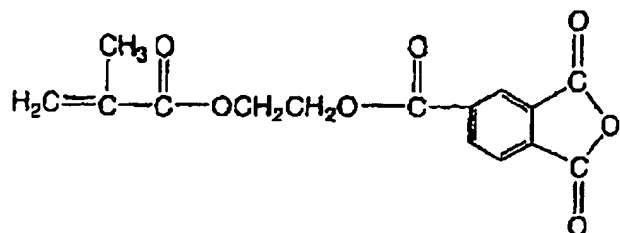
为了引起具有可聚合碳—碳双键的聚合物发生交联，按照目的，也可配入其他可聚合单体和/或低聚物和/或各种添加剂。作为这样的可聚合单体和/或低聚物，较佳为具有可自由基聚合基团的单体和/或低聚物或具有负离子可聚合基团的单体和/或低聚物。为可自由基聚合基团包括丙烯酸官能团，如(甲基)丙烯酸类、苯乙烯类、丙烯腈类、乙烯基酯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、共轭二烯、乙烯基酮和氯乙烯基团等。其中优选和本发明聚合物类似的具有(甲基)丙烯酰基的那些。可负离子聚合的基团包括(甲基)丙烯酸类、苯乙烯类、丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、共轭二烯和乙烯基酮基团等。其中优选具有丙烯酸基团的那些。

上述单体的具体例子，可提到的有(甲基)丙烯酸酯单体、环状丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯类单体、丙烯腈、丙烯酰胺单体、共轭二烯单体和乙烯基酮单体等。(甲基)丙烯酸酯单体包括(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯，及如下结构式所示的化合物：









苯乙烯单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等；丙烯酸胺单体包括丙烯酸胺、N,N-二甲基丙烯酸胺等；共轭二烯单体包括丁二烯、异戊二烯等；乙烯基酮单体包括甲基乙烯基酮，等等。

多官能团单体提及的有：新戊二醇聚丙氧基二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三丙烯酸酯、双酚 F 聚乙氧基二丙烯酸酯、双酚 A 聚乙氧基二丙烯酸酯、双季戊四醇聚己氧基六丙烯酸酯、异氰脲酸三(羟乙基)酯、聚己氧基三丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二丙烯酸酯、2-(2-丙烯酰氧基-1,1-二甲基)-5-乙基-5-丙烯酰氧基甲基-1,3-二噁烷、四溴双酚 A 二乙氧基二丙烯酸酯、4,4-二巯基二苯基硫醚二甲基丙烯酸酯、聚四甘醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯和二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯等。

低聚物提及的有：环氧丙烯酸酯树脂，如双酚 A 基环氧丙烯酸酯树脂、可溶可熔酚醛基环氧丙烯酸酯树脂、甲酚-可溶酚醛基环氧丙烯酸酯树脂等，COOH-改性的环氧丙烯酸酯树脂，由多元醇(如聚丁二醇、源自乙二醇和己二酸的聚酯二醇、 ϵ -己内酯改性的聚酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸酯二醇、羟基封端的氢化聚异戊二烯、羟基封端的聚丁二烯、羟基封端的聚异丁烯等)制得的聚氨酯树脂和有机异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯等)与含羟基的(甲基)丙烯酸酯[如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯或三丙烯酸季戊四醇酯]反应得到的丙烯酸聚氨酯树脂，通过酯键给所述多元醇引入(甲基)丙烯酰基而合成的树脂，及聚酯丙烯酸酯树脂等。

根据所用的引发剂和固化条件对这些单体和低聚物进行选择。

从优良相容性的观点来看，含丙烯酸官能团的单体和/或低聚物的数均分子量以不大于 2000 为宜，更佳为不大于 1000。

具有可聚合碳-碳双键的聚合物的交联宜使用 UV 或电子束或类似活化能射线来进行。

当采用活化能射线进行交联时，组合物宜含有光聚合引发剂。

可用于本发明的光聚合引发剂无特别限制，但较佳为光自由基引发剂或光阴离子引发剂，更佳为光自由基引发剂。例如，提及的有：乙酰苯、丙酰苯、二苯酮、苍耳醇(xanthol)、苋酮、苯甲醛、蒽醌、三苯胺、卞唑、3-甲基乙酰苯、4-甲基乙酰苯、3-戊基乙酰苯、4-甲氧基乙酰苯、3-溴乙酰苯、4-烯丙基乙酰苯、

苯酮、4-氯-4'-苄基二苯酮、3-氯咕吨酮、3,9-二氯咕吨酮、3-氯-8-壬基咕吨酮、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻丁基醚、二(4-二甲基氨基苯基)酮、苄基甲氧基缩酮和2-氯硫代咕吨酮等。这些引发剂可单独使用或与其他化合物合用。具体例子可提到与胺(如二乙醇甲胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等)合用,所述合用还可任选地包括碘鎓盐,如氯化二苯基碘鎓,及与色素(如亚甲蓝)和胺合用。

在光谱的近红外(IR)区吸收的阳离子染料也可用作近红外光聚合引发剂。如日本公开公报 Hei111402/03 和日本公开公报 Hei194619/05 所述,这样的近红外光吸收的阳离子染料宜使用在650-1500nm范围能被射线能量激发的近红外吸收阳离子染料-硼酸盐阴离子复合物,更有益的是合用含硼类敏化剂。

光聚合引发剂的加入量只需刚够使系统光功能化即可,并无特别限制,但较佳为0.001-10重量份(以组合物的聚合物组分为100重量份计)。

本发明的活化能辐射可固化组合物的固化方法无特别限制,但根据光聚合引发剂的性质,可选择高压汞灯、低压汞灯、电子束辐射仪、卤素灯、发光二极管和半导体激光等作为光源。

作为所述含可聚合碳-碳双键聚合物的交联方法以热方法为佳。

在通过活化能射线实施交联时,组合物宜含有热聚合引发剂。

本发明中可用的热聚合引发剂无特别限制,但包括偶氮引发剂、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂。

合适的偶氮引发剂包括但不限于:2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(VAZO 33)、二盐酸2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)(VAZO 50)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)、2,2'-偶氮二(异丁腈)(VAZO 64)、2,2'-偶氮二-2-甲基丁腈(VAZO 67)、1,1-偶氮二(1-环己烷甲腈)(VAZO 88)(均可购自 Dupont Chemical)、2,2'-偶氮二(2-环丙基丙腈)和2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)(V-601)(可购自 Wako Pure Chemical Ind.)。

合适的过氧化物引发剂包括但不限于:过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过氧化癸酰、过氧二碳酸二(十六烷)酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基)环己酯(Perkadox 165)(可购自 Akzo Nobel)、过氧二碳酸二(2-乙基)己酯、过氧新戊酸叔丁酯(Lupersol 11)(可购自 Elf Atochem)、过氧-2-乙基己酸叔丁基酯(Trigonox 21-C50)可购自 Akzo Nobel)和过氧化二枯基。

合适的过硫酸盐引发剂包括但不限于过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵。

焦亚硫酸氢钠、或亚硫酸氢钠)的联用、基于有机过氧化物—叔胺(如过氧化苯甲酰—二甲基苯胺)的体系;和基于有机氢过氧化物—过渡金属的系统(如氢过氧化枯烯—环烷酸钴)的体系。

其他引发剂包括但不限于:频哪醇类,如四苯基-1,1,2,2-乙二醇。

较佳的热自由基引发剂可选自偶氮引发剂和过氧化物引发剂。更佳为2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)、过氧新戊酸叔丁酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基)环己酯及其混合物。

用于本发明的热聚合引发剂应以催化有效量加入,这并无特别限制,但以具有至少一个丙烯酸官能团端基的本发明聚合物和所述其他单体和低聚物的总量为100重量份计,典型的约为0.01-5重量份,较佳为约0.025-2重量份。使用引发剂混合物时,引发剂混合物的总量相当于仅一种引发剂单独使用的量。

本发明的可热固化组合物的固化方法无特别限制。固化温度根据所使用的热引发剂、聚合物(II)和加入的化合物等而定。一般在50-250°C范围为佳,更佳为70-200°C。固化时间根据聚合引发剂、单体、溶剂、反应温度而定,通常为1分钟至10小时。

<粘合性赋予剂>

本发明的组合物可添补硅烷偶联剂和/或硅烷偶联剂外的粘合性赋予剂。通过加入这样的粘合性赋予剂,可减少密封材料从被粘物(如侧板)上剥离的危险,所述剥离是由恒力引起的连接宽度改变而造成的。此外,在特定的情况下,不必使用底漆来改进粘合性,从而可简化铺垫操作。作为硅烷偶联剂的具体例子,可提及:含异氰酸基的硅烷,如 γ -异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、 γ -异氰酸基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷等;含氨基硅烷,如 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -脲基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙烯基苄基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等;含巯基硅烷,如 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等;含环氧基硅烷,如 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅

烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等；羧基硅烷，如 β -羧乙基三乙氧基硅烷、 β -羧乙基苯基二(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N- β -(羧甲基)氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等；含乙烯基型的不饱和基团的硅烷，如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基甲基三乙氧基硅烷等；含卤硅烷，如 γ -氯丙基三甲氧基硅烷等；及异氰脲酸酯硅烷，如三(三甲氧基甲硅烷基)异氰脲酸酯等。此外，也可使用这些化合物的改性衍生物，如氨基改性的甲硅烷基聚合物、甲硅烷基化的氨基聚合物、不饱和氨基硅烷复合物、苯基氨基长链烷基硅烷、氨基甲硅烷基化的硅氧烷、甲硅烷基化的聚酯等。

本发明的实践中，以 100 重量份聚醚聚合物(I)和乙烯基聚合物(II)为基准，硅烷偶联剂一般以 0.1-20 重量份的比例使用。较佳的比例为 0.5-10 重量份。如果加入的量过高，那么通过使得到的可固化组合物固化制得的固化产品可能不再具有所需的高弹性，因此它们在特定的情况下不能再用作密封材料。当把它加入二组分体系中时，如下所述，加入的两种组分的数量总和宜在上述范围内。至于这样加到本发明可固化组合物中的硅烷偶联剂的效果，当该组合物施加到各种粘合材料即无机材料如玻璃、铝、不锈钢、锌、铜、灰浆等或有机材料如聚氯乙烯、聚丙烯酸、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯时，无论有无底涂或有底涂的情况下均出现明显的改善粘合性的效果。当在无底涂条件下使用时，对各种粘合体的改善粘性效果是特别显著的。

除硅烷偶联剂外其它试剂的具体例子无特别限制，但包括环氧树脂、酚醛树脂、硫黄、钛酸烷酯和芳族多异氰酸酯。

上述粘合性赋予剂可各自单独使用或作为两种或两种以上的混合物加以使用。加入这些粘合性赋予剂的任何一种可以改进粘合体的粘合性。

<增塑剂>

根据需要，本发明的可固化组合物中可加入各种增塑剂。增塑剂无特别限制，但根据所加入的目的如调整物理性质和/或其它特性，可单独使用或两种或两种以上合用如下物质：邻苯二甲酸酯类，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯和邻苯二甲酸丁酯苄酯；非芳族二元羧酸酯，如己二

丁酯和乙酰蓖麻酸甲酯；聚亚烷基二醇酯类，如二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸三甘醇酯和季戊四醇酯类；磷酸酯类，如磷酸三甲苯酯和磷酸三丁酯；苯三酸酯类；聚苯乙烯类，如聚苯乙烯和聚 α -甲基苯乙烯；聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯；氯化石蜡类；烃油类，如烷基联苯基类和部分氢化的三联苯；操作油类；聚醚类，如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等、聚醚多元醇以及这些多元醇的羟基转化为酯、醚和/或类似基团而产生的衍生物；环氧增塑剂类，如环氧化的豆油和环氧硬脂酸苄酯；聚酯增塑剂类（由二元酸如癸二酸、己二酸、壬二酸或邻苯二甲酸和二元醇如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇或二丙二醇获得）；以及通过各种方法聚合乙烯基单体获得的乙烯基聚合物；常规的丙烯酸增塑剂，尽管这些增塑剂并非总是必需的。也可在聚合物制备阶段掺入这些增塑剂。

上述丙烯酸增塑剂并没有具体的限定，但是包括溶液聚合得到的常规聚合物和非溶剂型丙烯酸聚合物。后一种丙烯酸增塑剂更适合本发明的目的，因为它们是通过高温连续聚合技术（美国专利 4414370，日本公开公报 Sho59/6207，日本公告公报 Hei05、58005，日本公开公报 Hei01/313522，美国专利 5010166）制得的，没有使用任何溶剂或链转移剂。它的例子并没有具体的限定，但是可包括 UP 系列产品（Toagosei Co., Ltd）（见 Kogyo Zairyo (Magazine for Engineering Materials), October 1999 出版）。

使用增塑剂时，其加入量无特别限制，以聚醚聚合物(I)和乙烯基聚合物(II)的总量为 100 重量份计，其加入量一般为 5-150 重量份，较好为 10-120 重量份，更好为 20-100 重量份。在小于 5 重量份时，增塑剂的效果不明显，超过 150 重量份时，固化后产物的机械强度将不足。

<填充剂>

如果需要，可在本发明的可固化组合物中使用各种填充剂。填充剂并没有具体的限定，但是可包括增强填充剂，如木屑、纸浆、棉纤维(cotton chips)、石棉、玻璃纤维、碳纤维、云母、核桃壳粉、谷壳粉、石墨、硅藻土、白土、煅制二氧化硅、沉淀白炭黑、石英、熔凝石英、白云石、硅酐、硅酸水合物和碳黑；填充剂，如重质碳酸钙、胶质碳酸钙、碳酸镁、硅藻土、煅烧粘土、粘土、滑石、二氧化钛、斑脱土、有机斑脱土、氧化铁、铝细粒、燧石粉末、氧化锌、活化的

维或细丝。优选的填充剂为沉淀白炭黑、煅制二氧化硅、石英、熔凝二氧化硅、白云石、碳黑、碳酸钙、二氧化钛、滑石等。具体地，当需要使用这些填充剂得到高强度固化产品时，应主要加入的填充剂选自煅制二氧化硅、沉淀白炭黑、硅酐、硅酸水合物、碳黑、表面处理的碳酸钙细粒、石英、熔凝二氧化硅、煅烧粘土、粘土和活化的锌白。

当需要低强度、高伸长率的固化产品时，应主要加入的填充剂选自二氧化钛、碳酸钙、滑石、氧化铁、氧化锌和 Shirasu 气球。通常，当它的比表面积较小时，碳酸钙就不能制得具有足够断裂强度、断裂伸长率、粘合性和耐天候性的固化产品。随着比表面积的增长，就会提高固化产品的断裂强度、断裂伸长率、粘合性和耐天候性。

此外，优选使用这些使用表面抛光剂进行了表面处理的碳酸钙。当使用表面处理的碳酸钙时，本发明可固化组合物的可使用性以及可固化组合物的粘合性、耐天候性的改进效果相比使用非表面处理的碳酸钙有一定的提高。上述表面处理剂可使用有机材料或各种表面活性剂（如脂肪酸、脂肪酸皂和脂肪酸酯）和各种偶联剂（如硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂）。具体的例子包括，但是并不局限于脂肪酸（如己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸、廿二碳烷酸和油酸）以及这些脂肪酸的钠盐、钾盐等、这些脂肪酸的烷基酯。表面活性剂的典型例子为硫酸酯型阴离子表面活性剂（如聚氧化乙烯烷基醚硫酸酯和长链醇硫酸酯及其钠盐、钾盐等）、磺酸型阴离子表面活性剂（如烷基苯磺酸、烷基萘磺酸、石蜡磺酸、 α -烯炔磺酸、烷基磺基琥珀酸等及其钠盐、钾盐等。在加工过程中使用的表面抛光剂的优选数量为 0.1—20 重量%，更优选为 1—5 重量%（按碳酸钙的重量计）。当用来处理的数量小数 0.1 重量%时，就不能充分提高可使用性、粘合性和耐天候性。当超过 20 重量%时，可固化组合物的储存稳定性就会下降。

<加入量>

当使用填充剂时，其加入的数量为在每 100 份聚醚聚合物（I）和乙烯基聚合物（II）的重量总和中，优选具有 5—1000 份重量，更优选为 20—500 份重量，最优选为 40—300 份重量。当加入量小于 5 份重量时，就不能充分提高断裂强度、断裂伸长率、粘合性和耐天候性，当其超过 1000 份重量时，在特定的情况下会降

合使用。

<物理性能调节剂>

根据需要，本发明的可固化组合物中可加入一种或多种物理性能调节剂，以调节固化后产物的拉伸性能。

物理性能调节剂无特别限制，但包括烷基烷氧基硅烷，如甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷和正丙基三甲氧基硅烷；含官能团的烷氧基硅烷，例如，烷基异丙烯氧基硅烷如二甲基二异丙烯氧基硅烷、甲基三异丙烯氧基硅烷和 γ -环氧丙氧基丙基甲基二异丙烯氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷；有机硅清漆；及聚硅氧烷。通过使用这些物理性能调节剂，可在固化本发明的组合物时提高或降低硬度和/或获得伸长性能。上述物理性能调节剂可单独使用或两种或两种以上合用。

<触变性赋予剂(抗流挂剂)>

根据需要，本发明的可固化组合物中可添加触变性赋予剂(抗流挂剂)，以防止流挂和改善施工性能。

抗流挂剂无特别限制，但包括聚酰胺蜡类；氢化蓖麻油及其衍生物；及金属皂类，如硬脂酸钙、硬脂酸铝和硬脂酸钡。这些触变性赋予剂(抗流挂剂)可单独使用或两种或两种以上合用。

其他添加剂

为了调节可固化组合物和/或固化产物的各种物理性质，本发明的可固化组合物可根据需要加入各种添加剂。这样的添加剂例子，可提到的有：阻燃剂、固化性调节剂、抗氧化剂、自由基抑制剂、紫外线吸收剂、金属离子灭活剂、抗臭氧剂、光稳定剂、磷类过氧化物分解剂、润滑剂、颜料、起泡或发泡剂、抗菌剂、防锈剂和光固化树脂。这些添加剂可单独使用或两种或两种以上合用。

这些添加剂的例子在日本公告公报 Hei04/69659、日本公告公报

书中进行了描述。

本发明的可固化组合物可制成一组分系统，即将全部组分预先混合和密封，并在使用或安装后整个在原处被大气中的水分固化，或制成二组分系统，即，在给出固化剂组合物之前分别混合固化催化剂、填料、增塑剂、水和其它组分。在后一种情况，在使用前将混合组分与聚合组合物混合。在两组分制剂的情况下，颜料可在混合两种组分的步骤中加入，因此可以有限的储存制备大量的颜色分类，以使密封材料的颜色与侧板的颜色匹配。所以，两组分制剂很容易满足市场对于多色体系的需要，因此更适合用于低层建筑等。制备好的颜料（通过与色料和增塑剂混合，可选择与填充剂混合，成为浆糊状的形式）使使用变得简便。此外，通过在两种组分混合时加入缓凝剂，可精确调节在使用场合中的固化速率。

《固化产品》

没有加入任何填充剂等添加剂得到的固化产品的厚度宜不超过 100 微米，本发明的可固化组合物（包含聚醚聚合物（I）、乙烯基聚合物（II）和相容剂（IV））的耐天候性在阳光风化计测试中不少于 20 小时。

在本发明的实践中，每个厚度不超过 100 微米的固化产品的耐天候性可通过肉眼观察固化产品的表面评价。例如，耐天候性不少于 20 小时指初始的良好表面状况保持不少于 20 小时，期间没有出现因为聚合物洗提、破裂、变色（在有色产品的情况下）、灰化或其他改变而造成的表面波纹或拉平。

在本发明的实践中，耐天候性测试指按照 JIS A 1415 的 WS 型测试。

〈用途〉

本发明的可固化组合物有广泛的用途，包括但不限于，密封剂，如建筑弹性密封剂、多层玻璃密封剂、电气和电子元件材料密封剂如太阳能电池背部密封剂等，电绝缘材料如电线/电缆绝缘护套等，压敏粘合剂，粘合剂、弹性粘合剂，漆，粉末涂料，涂料，泡沫制品，电气/电子用途铸封料，薄膜，垫衬，浇铸材料，各种成形材料，防锈防水密封剂，用于金属丝增强玻璃或层压玻璃边缘（切割边缘）的防水密封剂等。

实施本发明的最佳方式

下面本发明具体实施例和比较例进一步详细阐述本发明，但是，要理解的是，这些实施例决不限本发明的范围。

下面的实施例和比较例中，所有“份”和“%”分别是“重量份”和“重量%”。

下面实施例中，“数均分子量”和“分子量分布(重均分子量与数均分子量之比)”是用基于聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值。用填充了交联聚苯乙烯凝胶的柱作为 GPC 柱，用氯仿作为 GPC 溶剂。

合成例 1

合成末端具有可交联甲硅烷基团的聚(丙烯酸正丁酯/丙烯酸硬脂酯)共聚物

在 2 升的烧瓶中加入 8.39 克(58.5 毫摩尔)溴化亚铜和 112 毫升乙腈，内容物在 70℃加热 20 分钟，同时在氮气流中进行搅拌。另外加入 17.6 克(48.8 毫摩尔)2,5-二溴己二酸二乙酯，996 毫升(6.94 摩尔)丙烯酸丁酯和 279 克(0.858 摩尔)丙烯酸硬脂酯，混合物再在 70℃加热 40 分钟，同时搅拌。再加入 0.41 毫升(1.95 摩尔)五甲基二亚乙基三胺(下文用“三胺”表示)，从而引发反应。接着，继续在 70℃加热，同时搅拌，加入 2.05 毫升(9.75 摩尔)三胺。反应 330 分钟后，加入 288 毫升(1.95 摩尔)1,7-辛二烯和 4.1 毫升(19.5 毫摩尔)三胺，搅拌加热(70℃)反应 570 分钟后，停止加热。反应混合物用甲苯稀释，然后过滤，滤液在减压下进行加热处理，得到聚合物(聚合物(1))。得到的聚合物(1)的数均分子量为 28800(使用 GPC 测得(流动相: 氯仿; 基于聚苯乙烯标准计算))，分子量分布为 1.33。每个聚合物分子中的烷基数目为 2.9(使用¹H-NMR 谱测定)。

在氮气气氛中，在 2 升的烧瓶加入上述方法得到的聚合物、17.2 克(0.175 摩尔)乙酸钾和 700 毫升 DMAc，内容物在 100℃加热 10 小时，同时搅拌。通过减压加热，从反应混合物中除去 DMAc，加入甲苯，然后过滤混合物。减压加热滤液，除去挥发性物质，接着加入到 2 升的烧瓶中，并加入吸附剂(100 克, Kyowaad 500SN 和 Kyowaad 700SN 的 1:1 混合物, Kyowa Chemical 生产)，混合物在 130℃加热 9 小时，同时在氮气流中搅拌。在用甲苯稀释以及通过过滤除去吸附剂后，减压蒸馏滤液，除去甲苯，得到聚合物(聚合物(2))。

毫升, 0.212 摩尔)、原甲酸甲酯(7.71 毫升, 0.0705 摩尔)和铂(0)-1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二乙烯基二硅氧烷复合物。铂催化剂的用量为相应于聚合物的链烯基的 9×10^{-3} 摩尔当量。将此反应混合物于 100°C 加热 195 分钟, 同时搅拌。然后减压蒸去混合物中的挥发性物质, 得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物(3))。此聚合物的数均分子量为 35, 900 (使用 GPC 测得(基于聚苯乙烯计)), 分子量分布值为 1.9。用 $^1\text{H-NMR}$ 谱分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 2.1。

合成例 2

合成末端具有可交联甲硅烷基团的聚(丙烯酸正丁酯)

在 2 升的烧瓶中加入 8.39 克 (58.5 毫摩尔) 溴化亚铜和 112 毫升乙腈, 内容物在 70°C 加热 30 分钟, 同时在氮气流中进行搅拌。另外加入 17.6 克 (48.8 毫摩尔) 2, 5-二溴己二酸二乙酯和 224 毫升 (1.56 摩尔) 丙烯酸丁酯, 混合物再在 70°C 加热 45 分钟, 同时搅拌。再加入 0.41 毫升 (1.95 摩尔) 五甲基二亚乙基三胺(下文用“三胺”表示), 从而引发反应。接着, 继续在 70°C 加热, 同时搅拌, 反应开始 80 分钟后, 在 160 分钟内逐滴、间隙加入 895 毫升 (6.24 摩尔) 丙烯酸丁酯。在滴加期间加入 1.84 毫升 (8.81 摩尔) 三胺。反应开始 375 分钟后, 加入 288 毫升 (1.95 摩尔) 1, 7-辛二烯和 4.1 毫升 (19.5 毫摩尔) 三胺, 然后继续在 70°C 加热, 同时搅拌。反应 615 分钟后, 停止加热。反应混合物用甲苯稀释, 然后过滤, 滤液在减压下进行加热处理, 得到聚合物(聚合物(4))。得到的聚合物(4)的数均分子量为 24100 (使用 GPC 测得(流动相: 氯仿; 基于聚苯乙烯标准计算)), 分子量分布为 1.27。每个聚合物分子中的烷基数目为 2.6 (使用 $^1\text{H-NMR}$ 谱测定)。

在氮气气氛中, 在 2 升的烧瓶加入上述方法得到的聚合物、11.9 克 (0.121 摩尔) 乙酸钾和 900 毫升 DMAc, 混合物在 100°C 加热 11 小时, 同时搅拌。通过减压加热, 从反应混合物中除去 DMAc, 加入甲苯, 然后过滤混合物。在滤液中加入吸附剂 (200 克, Kyowaad 500SN 和 Kyowaad 700SN 的 1: 1 混合物, Kyowa Chemical 生产), 混合物在 100°C 加热 3 小时, 同时在氮气流中搅拌。滤去吸附剂, 减压蒸馏滤液, 除去甲苯, 得到聚合物(聚合物(5))。

在 1 升的压力反应器中装入聚合物(5) (648 克)、二甲氧基甲基氢硅烷 (25.5 毫升, 0.207 摩尔)、原甲酸甲酯 (7.54 毫升, 0.0689 摩尔) 和铂(0)-1, 1, 3, 3-四甲基

10⁻³ 摩尔当量。将此反应混合物于 100℃ 加热 2 小时，同时搅拌。然后减压蒸去混合物中的挥发性物质，得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物(6))。此聚合物的数均分子量为 29600（使用 GPC 测得（基于聚苯乙烯计）），分子量分布值为 1.9。用 ¹H-NMR 谱分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 1.9。

实施例 1-5

合成例 1 得到的包含可交联甲硅烷基团的乙烯基聚合物与市售可交联甲硅烷基团封端的聚醚聚合物（S203, Kaneka Corporation 生产）混合，各种混合的比例如表 1 所示，混合物通过肉眼观察评价相容性。每种混合物（100 份重量）在搅拌的条件下与 1 份重量水和 1 份重量二甲醇二丁锡混合，整个混合物在室温下使用真空干燥器除泡，接着在 50℃ 下固化 3 天，得到类似于橡胶的固化产品。得到的结果如表 1 所示。

比较例 1-5

观察相容性，使用与实施例 1-5 相同的方法制备固化产品，不同的是使用在合成例 2 中得到的聚合物代替在合成例 1 中得到的聚合物。结果也列在表 1 中。

表 1

	实施例					比较例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
合成例 1 的乙烯基聚合物	10	30	50	70	90	—	—	—	—	—
合成例 2 的乙烯基聚合物	—	—	—	—	—	10	30	50	70	90
聚醚	90	70	50	30	10	90	70	50	30	10
相容性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
固化产品的均一性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

合成例 1 的聚合物与聚醚聚合物混合，得到了均匀的混合物，从而得到均匀的固化产品。相反，合成例 2 的聚合物与聚醚聚合物混合，得到了不均匀的混合物，从而仅仅得到非均匀的固化产品。

实施例 6

市售包含可交联甲硅烷基团的聚醚聚合物（S303；Kaneka Corporation；70

份)在搅拌条件下与 30 份合成例 1 的包含可交联甲硅烷基团的乙烯基聚合物混合。这种聚合物混合物(100 份)在搅拌条件下与 120 份碳酸钙(Hakuenka CCR; Shiraishi Calcium 生产)、20 份二氧化钛 (fTIPAQUE R-820; Ishihara Sangyo)、55 份增塑剂 (DIDP; Daihachi Chemical Industry)、2 份抗流挂剂 (DISPARLON #6500; Kusumoto Chemical)、1 份紫外吸收剂 (TINUVIN 327; Ciba Specialty Chemicals)、1 份光稳定剂 (LS-770; Sankyo Organic Chemicals)、2 份脱水剂 (A-171 (VTMO); Nippon Unicar)、3 份粘性赋予剂 (A-1120 (DAMO); Nippon Unicar) 和 2 份固化催化剂 (U-220; Nitto Kasei) 混合, 如按照 JIS A 5758 用于 H 可伸长粘合强度测试的样本制备测试样本, 进行 2 天的室内固化, 然后在 50°C 固化 3 天得到固化产品。

比较例 6

如实施例 6 制备固化产品; 不同的是使用 100 份市售包含可交联甲硅烷基团的聚醚聚合物 (S303; Kaneka Corporation) 代替 100 份在实施例 6 中使用的聚合物混合物。

从实施例 6 和比较例 6 的固化产品上冲压得到 No.2 (1/3) 哑铃型测试样品 (JIS K 7113), 使用 Shimadzu 自动绘图仪测量断裂强度 (Tb) 和断裂伸长率 (Eb) (测量条件: 23°C, 牵引速率: 200 毫米/分钟)。结果列在表 2 中。

表 2

配方			
名称	详细说明	实施例 6	比较例 6
聚醚聚合物	S-303	70	100
乙烯基聚合物	合成例 1	30	—
碳酸钙	CCR	120	120
二氧化钛	TIPAQUE R-802	20	20
增塑剂	DIDP	55	55
抗流挂剂	DISPARLON #6500	2	2
紫外吸收剂	TINUVIN 327	1	1
光稳定剂	LS-770	1	1
脱水剂	A-171 (VTMO)	2	2
粘性赋予剂	A-1120 (DAMO)	3	3
固化催化剂	U-220	2	2
总量		306	306
力学特性测试结果 2			
Tb (兆帕)		1.47	1.77
Eb (%)		440	430

当合成例 1 的乙烯基聚合物与聚醚聚合物混合时, 也可得到具有相等力学特性的固化产品。

合成例 3

合成相容剂 (1)

在 50 毫升的烧瓶中加入 0.300 克 (2.09 毫摩尔) 溴化亚铜和 3.00 毫升乙腈, 内容物在 70℃ 加热 40 分钟, 同时在氮气流中进行搅拌。另外加入 0.778 毫升 (6.98 毫摩尔) 2-丙酸甲酯、10 毫升 (69.6 毫摩尔) 丙烯酸丁酯和 14.1 克 (69.6 毫摩尔) 甲氧基二丙二醇丙烯酸酯, 混合物再在 70℃ 加热 30 分钟, 同时搅拌。再加入 0.07 毫升 (0.35 毫摩尔) 五甲基二亚乙基三胺 (下文用“三胺”表示), 从而引发反应。接着, 继续在 70℃ 加热, 同时搅拌, 加入 0.35 毫升 (1.75 毫摩尔) 三胺。反应开始 290 分钟后, 把温度升到 90℃, 并继续加热 70 分钟, 同时搅拌。反应混合物用甲苯稀释, 然后过滤, 滤液在减压下进行加热处理, 得到相容剂 (相容剂 (1))。得到的相容剂 (1) 的数均分子量为 3870 (使用 GPC 测得 (流动相: 氯仿; 基于聚苯乙烯标准计算)), 分子量分布为 1.17。

合成例 4

合成相容剂 (2)

如合成例 3 制备相容剂 (相容剂 (2)), 不同的是丙烯酸丁酯的数量为 6.00 毫升 (41.9 毫摩尔), 甲氧基二丙二醇丙烯酸酯的数量为 19.7 毫升 (97.7 毫摩尔)。得到的相容剂 (2) 的数均分子量为 3790 (使用 GPC 测得 (流动相: 氯仿; 基于聚苯乙烯标准计算)), 分子量分布为 1.18。

合成例 5

合成相容剂 (3)

如合成例 3 制备相容剂 (相容剂 (3)), 不同的是丙烯酸丁酯的数量为 2.00 毫升 (14.0 毫摩尔), 甲氧基二丙二醇丙烯酸酯的数量为 25.3 毫升 (126 毫摩尔)。得到的相容剂 (3) 的数均分子量为 3620 (使用 GPC 测得 (流动相: 氯仿; 基于聚苯乙烯标准计算)), 分子量分布为 1.17。

实施例 7-9

硅烷基团的聚醚聚合物 (S203HE, Kaneka Corporation 生产) 以及相容剂 (1) — (3) 中的一种混合, 各种混合的比例如表 3 所示, 混合物通过肉眼观察评价相容性。每种混合物 (100 份重量) 在搅拌的条件下与 1 份重量水和 1 份重量二甲醇二丁锡混合, 整个混合物在室温下使用真空干燥器除去气泡, 接着在 50℃ 下固化 3 天, 得到类似于橡胶的固化产品。得到的结果如表 3 所示。

比较例 7

观察相容性, 使用与实施例 7—9 相同的方法制备固化产品, 不同的是没有使用相容剂。结果也列在表 3 中。

表 3

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 3
合成例 2 的乙烯基聚合物	30	30	30	30
聚醚聚合物 (S203HE)	70	70	70	70
相容剂 (1)	10	—	—	—
相容剂 (2)	—	10	—	—
相容剂 (3)	—	—	10	—
相容性	○	○	○	×
固化产品的均匀性	○	○	○	×

合成例 2 的聚合物和聚醚聚合物的混合物与相容剂混合, 得到了均匀的混合物, 从而得到均匀的固化产品。相反, 没有使用任何相容剂就会得到非均匀的混合物, 从而仅仅得到非均匀的固化产品。

合成例 6

在 50 升的反应器中加入 CuBr 悬浮剂 (251.82 克, 1.76 摩尔) 和乙腈 (2.640 克), 反应器装有回流注和搅拌器, 其内部用氮气密封, 内容物接着在 65°C 搅拌 30 分钟。另外加入丙烯酸丁酯 (6.0 千克)、2, 5 二溴己二酸二乙酯 (526.70 克, 1.46 摩尔)、乙腈 (695 克) 和五甲基二亚乙基三胺 (以下称为“三胺”) (12.0 毫升, 58.5 毫摩尔), 从而引发反应。然后在 80°C 加热搅拌, 连续逐滴加入丙烯酸丁酯 (24.0 千克)。在滴加丙烯酸丁酯期间, 加入三胺 (36.0 毫升, 176 毫摩尔)。接着, 继续在 80°C 加热搅拌, 并加入 1, 7-辛二烯 (6.448 千克) 和三胺 (12.0 毫升, 585 毫摩尔)。得到的混合物再在 80°C 加热 4 小时, 同时搅拌。然后, 一旦停止加热和搅拌, 即加入三胺 (80.0 毫升, 390 毫摩尔), 混合物在 90°C 加热 4 小时, 同时搅拌, 得到包含聚合物 (聚合物 (1)) 的反应混合物 (聚合反应混合物 (1'))。

聚合物 (1) 的数均分子量为 23600 (使用 GPC 测量 (基于聚苯乙烯计算)), 分子量分布为 1.21。用 ^1H -NMR 谱分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 2.9。

实施例 10

使 50 份合成例 6 的聚合物 (1) 与 50 份市售包含可交联甲硅烷基团的聚醚聚合物 (S203, Kaneka Corporation 生产) 以及相容剂 (DIDP (邻苯二甲酸二异癸酯), Kyowa Hakko 生产) 充分混合, 制备可固化组合物。

比较例 8

如实施例 10 制备可固化组合物, 不同的是没有加入相容剂。

评价 1

实施例 10 和比较例 8 中得到的可固化组合物分别放入玻璃瓶中, 密封后, 在室温 (15-23°C) 下保持 1 天, 然后观察它们的状况。实施例 10 的可固化组合物显示出相容性, 肉眼观察不到任何边界形成, 但是在比较例 8 的可固化组合物

实施例 11

一份四价锡催化剂（二乙酰丙酮化二丁锡）与 100 份实施例 10 的可固化组合物充分混合，把混合物倾倒入铝模（约 80 毫米×约 60 毫米×约 2 毫米）中，并在室温下保持 2 天，接着在 50℃下保持 3 天，得到薄片状的固化产品。

比较例 9

一份四价锡催化剂（二乙酰丙酮化二丁锡）与 100 份比较例 8 的可固化组合物充分混合，把混合物倾倒入铝模（约 80 毫米×约 60 毫米×约 2 毫米）中，并在室温下保持 2 天，接着在 50℃下保持 3 天，得到薄片状的固化产品。

评价 2

从实施例 11 和比较例 9 的固化产品上冲压得到 NO.2 (1/3) 哑铃型样本（JIS K 7113），使用 Shimadzu 自动绘图仪测量断裂伸长率（Eb）（测量条件：23℃，牵引速率：200 毫米/分钟）。结果列在表 4 中。相比比较例 9，实施例 11 的断裂伸长率更高。

表 4

	Eb (%)
实施例 11	390
比较例 9	330

实施例 12

一份四价锡催化剂（二乙酰丙酮化二丁锡）与 100 份实施例 10 的可固化组合物充分混合，把混合物施加到约 100 微米厚的铝板上，并在室温下保持 2 天，接着在 50℃下保持 3 天，得到固化产品。

比较例 10

一份四价锡催化剂（二乙酰丙酮化二丁锡）与 100 份比较例 8 的可固化组合物充分混合，把混合物施加到约 100 微米厚的铝板上，并在室温下保持 2 天，接着在 50℃下保持 3 天，得到固化产品。

评价 3

使用阳光风化计（Suga Test Instruments Model WEL-SUN-DC，黑板温度 63℃，每 2 小时照射中下雨 18 分钟）测量实施例 12 和比较例 10 中得到的固化产品的耐天候性。进行预定时间的耐天候性测试后，观察每个产品的表面状况。在阳光风化计中照射 24 和 48 小时后，观察实施例 12 的固化产品的表面状况。结果列在表 5 中。

表 5

	20 小时的耐天候性测试后	48 小时的耐天候性测试后
实施例 12	○	△
比较例 10	×	-

○：没有改变。

△：外形有轻微改变。

×：发生分解，初始形状消失。

工业应用

本发明的可固化组合物（具有上述构成）具有优良的储存稳定性，制得的固化产品具有高的凝胶组分和伸长率，优良的耐天候性等，以及均匀的外观。